

JUN 11 1935

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON
KARL SCHEEL

94. BAND. 11. UND 12. HEFT

MIT 50 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 3. MAI 1935)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1935

	Seite
Walter Glaser , Korpuskel und Lichtquanten. (Eingegangen am 18. März 1935)	677
Herbert Jehle , Zur allgemein-relativistischen Quantenmechanik. II. Kosmologische Quantenerscheinungen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. März 1935)	692
Kiyosi Nakamura , Untersuchung der Variationen des Elastizitätskoeffizienten der Metallegierung Ni—Fe durch Magnetisierung. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Februar 1935)	707
A.-W. Maue , Die Oberflächenwellen in der Elektronentheorie der Metalle. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Februar 1935)	717
R. Suhrmann und D. Dempster , Über das lichtelektrische Verhalten zusammengesetzter Oberflächenschichten bei tiefen Temperaturen. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 7. März 1935)	742
Gisela Isser und Alfred Lustig , Untersuchungen über Elektrophotophorese an Antimon. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 14. März 1935)	760
Gunnar Steensholt , Über die Polarisierbarkeit von H_2^+ . (Eingegangen am 5. März 1935)	770
J. Barnóthy und M. Forró , Bemerkung zur Arbeit von W. Kolhörster „Höhenstrahlung und Nova Herculis“. (Eingegangen am 22. März 1935)	773
R. Smoluchowski , Über die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten von Legierungen. I. γ -Legierungen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 25. März 1935)	775
Karl Vogtherr , Gleichzeitigkeit und Relativitätstheorie. II. (Eingegangen am 8. März 1935)	785
Hermann Körner , Herstellung von Seignettesalzpräparaten zur Erzielung reproduzierbarer Messungen. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 31. März 1935)	801
T → J. E. Ruedy und R. C. Gibbs , Bemerkung zur Arbeit von K. W. Meissner, O. Bartelt und L. Eckstein: „Über das Selen-Bogenspektrum Se I“. (Eingegangen am 19. Januar 1935)	808
OT → K. W. Meißner , Das Bogenspektrum des Selens. Entgegnung auf die Bemerkung von J. E. Ruedy und R. C. Gibbs. (Eingegangen am 27. März 1935)	810
R. Schachenmeier , Bemerkungen zur Supraleitung. (Eingeg. am 5. März 1935)	812
A. Papapetrou , Bemerkungen zur Supraleitung. Entgegnung auf vorstehende Notiz von Herrn Schachenmeier. (Eingegangen am 25. März 1935)	814
R. Schachenmeier , Bemerkungen zur Supraleitung. Antwort auf vorstehende Entgegnung. (Eingegangen am 9. April 1935)	815
Heinrich Gude , Entgegnung zu der Bemerkung von Carl Leiss zu meiner Arbeit: „Eine Gerätschaft für genaue Lichtabsorptionsmessungen mittels Prismenspiegelspektrometer und Thermoelement“. (Eingeg. am 4. April 1935)	816
M. Ackemann , Berichtigung zu der Arbeit: „Ein neuer Sekundäreffekt der kosmischen Ultrastrahlung“.	816
Autorenregister	817
Titel und Inhalt zum 94. Bande	

Korpuskel und Lichtquanten.

Von **Walter Glaser** in Prag.

(Eingegangen am 18. März 1935.)

Die Gastheorie relativistisch bewegter Teilchen, die der Bose-Statistik unterliegen, wird entwickelt. Im Falle vollständiger Entartung herrscht eine maximale Dichte, welche nicht überschritten werden kann, so daß bei jeder weiteren „Kompression“ der Überschuß über dieselbe kondensieren muß. Es herrscht thermodynamisches Phasengleichgewicht zwischen „Dampf“ und Kondensat. Im Falle verschwindender Ruhmasse unterliegt dieses „gesättigte, ideale Gas“ den gleichen Gesetzen wie der Strahlungshohlraum.

In der folgenden Arbeit behandeln wir die Gastheorie relativistisch bewegter Teilchen, die der Bose-Statistik unterliegen. Es ist dies also die Verallgemeinerung der von Einstein für „klassisch“ bewegte Korpuskeln entwickelten Theorie der Gasentartung auf beliebig schnelle Teilchen, somit auch auf Lichtquanten. Die Gesetze der Hohlraumstrahlung werden daher von dieser relativistischen Gastheorie mit umfaßt, die im übrigen für alle praktisch vorkommenden Temperaturen und Dichten mit der gewöhnlichen Maxwell-Boltzmannschen Gastheorie übereinstimmt. Licht und Materie sind zwei extrem und entgegengesetzt gelegene Spezialfälle des relativistischen Korpuskelgases. Die Korpuskeln des materiellen Gases sind charakterisiert durch große Ruhmasse und geringe Teilchendichte (geringe Entartung), die Lichtquanten der Hohlraumstrahlung gerade umgekehrt durch verschwindende Ruhmasse und große Teilchendichte (vollständige Entartung). Da in einigen neueren Arbeiten vor allem von de Broglie¹⁾ der Vorschlag gemacht worden ist, den Lichtquanten eine zwar sehr kleine, aber doch endliche Ruhmasse zuzuschreiben (wobei die Beziehung zwischen Impuls und Energie der speziellen Relativitätstheorie zu entnehmen ist), wird es vielleicht auch von diesem Gesichtspunkt nicht überflüssig sein, festzustellen, wie sich die Strahlungsgesetze bei Annahme einer endlichen Ruhmasse der Lichtquanten modifizieren. So soll wenigstens immer die Abweichung von den üblichen Gesetzen bis zu Gliedern zweiter Ordnung in der Ruhmasse angegeben werden.

¹⁾ L. de Broglie, Untersuchungen zur Quantentheorie. S. 46ff. Leipzig 1927 und Une nouvelle conception de la lumière. S. 33, Gleichung (61); S. 47, 48, Paris 1934.

Für die Anzahl der Teilchen pro cm^3 mit Energien zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ findet man

$$\varrho(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{4\pi}{h^3 c^3} \frac{\varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT} + \mu} - 1}. \quad (1)$$

Man braucht dazu bekanntlich nur die allgemeine Verteilungsfunktion

$$\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{kT} + \mu} - 1} \quad \text{der Bose-Statistik mit der Zellenanzahl}$$

$$Z = \frac{1}{h^3} \int_{\varepsilon}^{\varepsilon + d\varepsilon} dp_x dp_y dp_z$$

der Energieschale zu multiplizieren. Wegen

$$dp_x dp_y dp_z = 4\pi p^2 dp \quad \text{und} \quad p = \frac{1}{c} \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}$$

ergibt sich für

$$Z = \frac{4\pi}{h^3 c^3} \varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2} d\varepsilon.$$

Der „Entartungsparameter“ $\lambda = e^{-\mu}$ bestimmt sich dabei aus der Gesamtzahl n der Teilchen pro cm^3 gemäß

$$n = \frac{4\pi}{h^3 c^3} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{\varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2} d\varepsilon}{\frac{1}{\lambda} e^{\varepsilon/kT} - 1} = \frac{4\pi}{h^3 c^3} \varphi(\varepsilon_0, \lambda, \tau) \quad (2)$$

durch Auflösung nach λ . Da $\varrho(\varepsilon) d\varepsilon$ immer positiv sein muß und ε/kT beliebig kleine Werte annehmen kann, darf λ höchstens gleich 1 werden. Da mit wachsendem λ auch n zunimmt, gibt es somit eine maximale Teilchendichte n_m , die für $\lambda = 1$ erreicht wird und welche nicht überschritten werden kann. Man sagt dann, das Gas ist vollständig entartet. Je nach den Werten der Parameter ε_0 und λ in (2) erhalten wir folgende wichtige Grenzfälle. Ist die Dichte gering, also $\lambda \ll 1$, so daß wir uns bei allen Entwicklungen von (1) nach λ auf die niederste Potenz beschränken können, so erhalten wir aus (1)

$$\varrho(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{4\pi\lambda}{h^3 c^3} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2} d\varepsilon, \quad (3)$$

also die Maxwell-Boltzmannsche Verteilungsfunktion für ein relativistisches Gas, wie es zuerst von Jüttner¹⁾ behandelt worden ist. Setzt man

¹⁾ F. Jüttner, Ann. d. Phys. **34**, 856, 1911.

$\varepsilon = \varepsilon_0 + w$ mit $w \ll \varepsilon_0$, so geht natürlich dieses Gas in das gewöhnliche Maxwell'sche Gas über.

Führt man dagegen die Bedingung $w \ll \varepsilon_0$ in die allgemeine Formel (1) ein, so ergeben sich die Formeln für das entartete (klassische) Gas, wie sie zuerst von Einstein¹⁾ entwickelt worden sind. Der Fall $\lambda = 1$ entspricht der vollständigen Entartung.

Betrachtet man dagegen den anderen Grenzfall, daß die Ruhenergie ε_0 sehr klein ist, so hat man es wegen $\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$, da ε endliche Werte

besitzt, mit Teilchen zu tun, die sich fast mit der Lichtgeschwindigkeit c bewegen. Im Falle der vollständigen Entartung $\lambda = 1$ ergeben sich hier die Gesetze der Hohlraumstrahlung, also das Stefan-Boltzmannsche und das Plancksche Gesetz.

Das Integral (2) wollen wir nun nach dem Entartungsparameter λ entwickeln und auf bekannte Funktionen zurückzuführen trachten. Man erhält so

$$n = \frac{4\pi}{h^3 c^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} \lambda^{\nu} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon \nu}{kT}} \varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2} d\varepsilon = \frac{4\pi}{h^3 c^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} \lambda^{\nu} J(\nu), \quad (4)$$

wobei wir zur Abkürzung

$$J(\nu) = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon \nu}{kT}} \varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2} d\varepsilon \quad (5)$$

gesetzt haben. Das Integral (5) läßt sich nun auf die Hankelschen Funktionen, also Lösungen der Besselschen Differentialgleichung zurückführen. Sie liegen in den bekannten Funktionentafeln von Jahnke-Emde²⁾ tabuliert vor und können daher für jeden speziellen Wert unmittelbar angegeben werden. Setzen wir nämlich

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cosh x, \quad d\varepsilon = \varepsilon_0 \sinh x dx,$$

so folgt

$$J(\nu) = \varepsilon_0^3 \int_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon \nu}{kT} - \cosh x} \cosh x \sinh^2 x dx.$$

Wegen $\sinh^2 x \cosh x = \frac{1}{4} (\cosh 3x - \cosh x)$ wird also mit $\varepsilon_0/kT = \alpha$

$$J(\nu) = \frac{\varepsilon_0^3}{4} \left[\int_0^{\infty} e^{-\alpha \nu \cosh x} \cosh 3x dx - \int_0^{\infty} e^{-\alpha \nu \cosh x} dx \right].$$

¹⁾ A. Einstein, Berl. Ber. 1924, S. 261; 1925, S. 3. — ²⁾ E. Jahnke u. F. Emde, Funktionentafeln mit Formeln und Kurven. 2. Aufl., Leipzig u. Berlin 1933. S. 199ff.

Nun kann man aber die Hankelsche Funktion $H_n^{(1)}$ der n -ten Ordnung nach Heine¹⁾ durch das Integral

$$\int_0^\infty e^{-\alpha \coth x} \coth^n x \, dx = \frac{\pi}{2} i^{n+1} H_n^{(1)}(i\alpha) \quad (6)$$

definieren. Es ergibt sich also

$$J(\nu) = \frac{\pi \varepsilon_0^3}{8} [H_3^{(1)}(i\alpha\nu) + H_1^{(1)}(i\alpha\nu)].$$

Auf Grund der für jede Bessel-Funktion gültigen Rekursionsformel

$$H_{n+1}^{(1)}(x) + H_{n-1}^{(1)}(x) = \frac{2n}{x} H_n^{(1)}(x) \quad (7)$$

ist aber

$$H_3^{(1)}(i\alpha\nu) + H_1^{(1)}(i\alpha\nu) = \frac{4}{i\alpha\nu} H_2^{(1)}(i\alpha\nu)$$

und wir erhalten somit für $J(\nu)$

$$J(\nu) = \frac{\pi \varepsilon_0^3}{2} \frac{H_2^{(1)}(i\alpha\nu)}{i\alpha\nu}. \quad (8)$$

Die Teilchendichte n wird somit in expliziter Gestalt als Funktion von Temperatur und Entartungsparameter auf folgende Weise dargestellt:

$$n = \frac{2\pi^2 \varepsilon_0^3}{h^3 c^3} \sum_{r=1}^{\infty} \lambda^r \frac{H_2^{(1)}(i\alpha\nu)}{i\alpha\nu} \quad \left(\alpha = \frac{\varepsilon_0}{kT} \right). \quad (9)$$

Da im „Jahnke-Emde“ nur die numerischen Tabellen von $H_0^{(1)}$ und $H_1^{(1)}$ aufgenommen sind, hätten wir somit noch entsprechend (7) $H_2^{(1)}$ aus $H_0^{(1)}$ und $H_1^{(1)}$ nach

$$H_2^{(1)}(i\alpha\nu) = H_0^{(1)}(i\alpha\nu) + \frac{2H_1^{(1)}(i\alpha\nu)}{i\alpha\nu} \quad (10)$$

zu berechnen.

Wir behandeln nun den Grenzfall $\alpha = \varepsilon_0/kT \gg 1$, der dem Übergang zur klassischen Mechanik entspricht. Dazu verwenden wir die asymptotische Funktion, in die $H_2^{(1)}$ für große Argumente übergeht. Es gilt ²⁾ für große Argumente α

$$\frac{1}{i} H_2^{(1)}(i\alpha\nu) = \frac{e^{-\alpha\nu}}{\sqrt{\frac{1}{2}\pi\alpha\nu}} S_2(2\alpha\nu) \quad (11)$$

mit

$$S_2(2\alpha\nu) = 1 + \frac{15}{8\alpha\nu} + \frac{105}{128} \frac{1}{\alpha^2\nu^2} + \dots \quad (12)$$

¹⁾ Jahnke-Emde, l. c. S. 218. — ²⁾ Jahnke-Emde, l. c. S. 203.

Also erhalten wir, wenn wir noch $\lambda e^{-\alpha}$ durch σ ersetzen

$$n = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \sum_{v=1}^{\infty} \sigma^v v^{-3/2} S_2(2\alpha v). \quad (13)$$

Für sehr große $\alpha = \varepsilon_0/kT$ können wir gemäß (12) $S_2(2\alpha v)$ durch 1 ersetzen und erhalten so in

$$n = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \sum_{v=1}^{\infty} \sigma^v v^{-3/2} \quad (14)$$

die von Einstein¹⁾ angegebene Beziehung. Der Einfluß der Relativitätstheorie zeigt sich also darin, daß jedes Glied in (14) nach (13) mit $S_2(2\alpha v)$ zu multiplizieren ist. Bei gegebenem Entartungsparameter σ wird dadurch die Teilchendichte vergrößert. Ist also insbesondere $\sigma = 1$, so haben wir vollständige Entartung und wir erhalten für die maximale Dichte

$$n_m = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \sum_{v=1}^{\infty} v^{3/2} S_2(2\alpha v). \quad (15)$$

Wir sehen also, daß durch den Einfluß der relativistischen Korrekturen die Entartungsdichte gegenüber derjenigen für das klassische Gas vergrößert wird. Die Entartung tritt also nach der Relativitätstheorie erst bei einer größeren Teilchenkonzentration auf. Allerdings ist der Unterschied praktisch ein sehr geringer, wie ein numerischer Überschlag unmittelbar zeigt.

Bei allen praktisch erreichbaren Dichten ist das Gas von seinem vollständigen Entartungszustand sehr weit entfernt, also $\sigma \ll 1$ und man kann sich daher in (9) mit dem ersten Glied begnügen. Man erhält so

$$n = \frac{2\pi^2 \varepsilon_0^3}{h^3 c^3} \lambda \frac{H_2^{(1)}(i\alpha)}{i\alpha} \quad (9a)$$

und dies in (3) eingeführt, ergibt die relativistische Verteilungsfunktion eines Maxwellschen Gases mit $\alpha = \varepsilon_0/kT$ in der Gestalt

$$\varrho(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2n}{\pi \varepsilon_0^3 kT} \frac{i}{H_2^{(1)}\left(\frac{i\varepsilon_0}{kT}\right)} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2} d\varepsilon. \quad (16)$$

Setzt man dagegen in (3) $\varepsilon = \varepsilon_0 + w$ mit $w \ll \varepsilon_0$ ein, so erhält man

$$\varrho(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{4\sqrt{2}\pi \lambda e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} m^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{w}{kT}} w^{1/2} dw. \quad (17)$$

¹⁾ Siehe A. Einstein, l. c. S. 186 oder Cl. Schaefer, Einführung in die theoretische Physik Bd. II, S. 634, Gleichung (232), Leipzig 1929.

Wenn man nun $\sigma = \lambda e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$ aus (14) entnimmt, wobei man nur das lineare Glied berücksichtigt, also

$$\lambda e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} = \sigma = \frac{h^3 n}{(2\pi m k T)^{3/2}} \quad (18)$$

und in (17) einsetzt, erhält man das *Maxwell'sche Gesetz*.

Der andere Grenzfall ist der, daß die Ruhmasse ε_0/c^2 sehr klein ist, also $\alpha = \varepsilon_0/kT \ll 1$. Es soll zunächst ε_0 überhaupt gleich Null sein. Wegen

$$i^{n+1} H_n^{(1)}(iy) \approx \frac{(n-1)!}{\pi} \left(\frac{2}{y}\right)^n \quad \text{für } y \ll 1$$

folgt¹⁾

$$\frac{H_2^{(1)}(i\alpha v)}{i\alpha v} \approx \frac{4}{\pi} \frac{1}{\alpha^3 v^3} \quad \text{für } \alpha \ll 1, \quad (19)$$

also ergibt sich aus (9)

$$n = \frac{8\pi k^3 T^3}{h^3 c^3} \sum_{v=1}^{\infty} \frac{\lambda^v}{v^3} \quad (20)$$

als Zusammenhang zwischen Teilchendichte n und Entartungsparameter λ bei einem relativistischen Gas von verschwindender Ruhmasse.

Die nächste Näherung für kleine Ruhmasse berechnen wir lieber statt nach Formel (9) gemäß der unentwickelten (2), in der wir wegen $\varepsilon_0/\varepsilon \ll 1$ $\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}$ durch $\varepsilon - \frac{\varepsilon_0^2}{2\varepsilon}$ ersetzen:

$$n = \frac{4\pi}{h^3 c^3} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{\frac{1}{\lambda} e^{\varepsilon/kT} - 1} - \frac{2\pi \varepsilon_0^2}{h^3 c^3} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT} + \mu} - 1} \quad (\lambda = e^{-\mu}). \quad (21)$$

Für das erste Integral ergibt sich

$$J_1 = \sum_{v=1}^{\infty} \lambda^v \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \varepsilon^2 e^{-\frac{\varepsilon v}{kT}} d\varepsilon \quad \text{mit} \quad \frac{\varepsilon v}{kT} = \alpha, \quad J_1 = k^3 T^3 \sum_{v=1}^{\infty} \frac{\lambda^v}{v^3} \int_{\varepsilon_0 v/kT}^{\infty} \alpha^2 e^{-\alpha} d\alpha.$$

Da aber

$$\int_{\varepsilon_0 v/kT}^{\infty} \alpha^2 e^{-\alpha} d\alpha = 2 + \text{Glieder 3. Ordnung in } \varepsilon_0$$

ist, folgt somit

$$J_1 = 2k^3 T^3 \sum_{v=1}^{\infty} \frac{\lambda^v}{v^3}.$$

¹⁾ Jahnke-Emde, l. c. S. 202.

Für das zweite Integral erhalten wir mit $\alpha = \frac{\varepsilon}{kT} + \mu$

$$J_2 = kT \int_{\frac{\varepsilon_0}{kT} + \mu}^{\infty} \frac{d\alpha}{e^\alpha - 1} = kT \lg \left(1 - \lambda e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \right).$$

Es ist also

$$n = \frac{8\pi k^3 T^3}{h^3 c^3} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{\lambda^r}{v^3} - \frac{2\pi \varepsilon_0^2 kT}{h^3 c^3} \lg \left(1 - \lambda e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \right). \quad (22)$$

Und für die maximale Dichte n_m erhalten wir

$$n_m = \frac{8\pi k^3 T^3}{h^3 c^3} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{v^3} - \frac{2\pi \varepsilon_0^2 kT}{h^3 c^3} \lg \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \right) \quad (23)$$

bzw. für verschwindende Ruhmasse

$$n_m = \frac{8\pi k^3 T^3}{h^3 c^3} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{v^3}. \quad (24)$$

Da in (23) der zweite Term sicher negativ ist, äußert sich eine endliche, von Null verschiedene Ruhmasse dahin, daß die maximale Dichte verkleinert wird. Die Formeln gelten für Licht von einer einzigen Polarisationsrichtung, für natürliches Licht kommt also noch der Faktor 2 hinzu.

Mit Einstein wollen wir annehmen, daß bei Überschreiten der Dichte n_m der Überschuß des Gases kondensiert. Man hätte demnach ein zweiphasiges System im thermodynamischen Gleichgewicht. Denn wie wir später sehen werden, ist die Bedingung für das Gleichgewicht zwischen gasförmiger und kondensierter Phase, nämlich die Gleichheit der Gibbsschen oder Planckschen Funktion erfüllt.

Die Energiedichte, die durch die „ ε -Teilchen“ in der Volumeneinheit gebildet wird, ist durch

$$u(\varepsilon) d\varepsilon = \varepsilon \varrho(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{4\pi}{h^3 c^3} \frac{\varepsilon^2 \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2} d\varepsilon}{\frac{1}{\lambda} e^{\varepsilon/kT} - 1} \quad (25)$$

gegeben. Die gesamte Energiedichte hat somit den Wert

$$\begin{aligned} u &= \frac{4\pi}{h^3 c^3} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{\varepsilon^2 \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}}{\frac{1}{\lambda} e^{\varepsilon/kT} - 1} d\varepsilon = \frac{4\pi}{h^3 c^3} \sum_{r=1}^{\infty} \lambda^r \int_{\varepsilon_0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon r}{kT}} \varepsilon^2 \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2} d\varepsilon \\ &= \frac{4\pi}{h^3 c^3} \sum_{r=1}^{\infty} \lambda^r K(r), \end{aligned} \quad (26)$$

wobei wir die Abkürzung $K(\nu)$

$$K(\nu) = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon \nu}{kT}} \varepsilon^2 \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2} d\varepsilon \quad (27)$$

verwenden. Wie der Vergleich mit (5) zeigt, gilt

$$K(\nu) = \frac{kT^2}{\nu} \frac{\partial J(\nu)}{\partial T}$$

also wegen (8)

$$K(\nu) = -\frac{\pi \varepsilon_0^4}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{H_2^{(1)}(ix)}{ix} \right]_{x=\frac{\varepsilon_0 \nu}{kT}}$$

und für u erhalten wir endgültig

$$u = -\frac{2\pi^2 \varepsilon_0^4}{h^3 c^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} \lambda^{\nu} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{H_2^{(1)}(ix)}{ix} \right]_{x=\frac{\varepsilon_0 \nu}{kT}} \quad (28)$$

Wir behandeln wieder den, den Übergang zur klassischen Mechanik darstellenden Grenzfall $\alpha = \varepsilon_0/kT \gg 1$. Mit dem asymptotischen Wert (11) für $H_2^{(1)}$ ergibt sich

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{H_2^{(1)}(ix)}{ix} \right] = -\sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{-x} [S_2(2x) x^{-3/2} + \frac{3}{2} S_2(2x) \cdot x^{-5/2} - S_2'(2x) x^{-3/2}].$$

Also wird

$$u = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \varepsilon_0 \sum_{\nu=1}^{\infty} \sigma^{\nu} \nu^{-3/2} [S_2(2x) + \frac{3}{2} x^{-1} S_2(2x) - S_2'(2x)]. \quad (29)$$

Da die Ruhenergie u_0 durch $u_0 = n\varepsilon_0$ gegeben ist, folgt aus (29) und (13)

$$u = u_0 + \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \frac{3}{2} kT \sum_{\nu=1}^{\infty} \sigma^{\nu} \nu^{-5/2} S_2\left(\frac{2\varepsilon_0 \nu}{kT}\right) \left[1 - \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_0 \nu}{kT} \frac{S_2'\left(\frac{2\varepsilon_0 \nu}{kT}\right)}{S_2\left(\frac{2\varepsilon_0 \nu}{kT}\right)} \right]. \quad (30)$$

Bezeichnen wir zur Abkürzung den Ausdruck $S_2(2x)$ mal der eckigen Klammer innerhalb des Summenzeichens mit $R(x)$, so ergibt sich hierfür nach (12)

$$R(x) = 1 + \frac{5}{4} \frac{1}{x} - \frac{5}{4} \frac{1}{x^2} + \dots \quad (31)$$

Mit dieser Abkürzung (31) erhalten wir endgültig

$$u - u_0 = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \frac{3}{2} kT \sum_{\nu=1}^{\infty} \sigma^{\nu} \nu^{-5/2} R\left(\frac{\varepsilon_0 \nu}{kT}\right). \quad (32)$$

Im Falle des nichtentarteten Gases haben wir uns auf die erste Potenz in σ zu beschränken und erhalten so

$$u - u_0 = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \cdot \sigma \frac{3}{2} k T R \left(\frac{\varepsilon_0}{k T} \right),$$

was nach (18) und (31) zu

$$u = u_0 + \frac{3}{2} k T \cdot n + \frac{15}{8} \frac{k^2 T^2}{m_0 c^2} - \frac{15}{8} \frac{k^3 T^3}{m_0^2 c^3} \quad (33)$$

führt. Dies ist die durch relativistische Einflüsse am Gleichverteilungssatz $n = \frac{3}{2} k T \cdot n$ bedingte Korrektur, die zuerst von Jüttner¹⁾ angegeben worden ist. Läßt man dagegen Relativitätskorrekturen beiseite, so haben wir in (32) $R(x)$ gemäß (31) durch 1 zu ersetzen und wir erhalten den Ausdruck

$$u - u_0 = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \frac{3}{2} k T \sum_{v=1}^{\infty} \sigma^v v^{-5/2} \quad (34)$$

der Einsteinschen Gastheorie²⁾.

Für den anderen Grenzfall der verschwindenden Ruhmasse erhalten wir wegen

$$\lim_{\varepsilon_0 \rightarrow 0} \varepsilon_0^4 \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{H_2^{(1)}(ix)}{ix} \right]_{x=\frac{\varepsilon_0 v}{k T}} = -\frac{12}{\pi} k^4 T^4, \quad (35)$$

$$u = \frac{24 \pi k^4 T^4}{h^3 c^3} \sum_{v=1}^{\infty} \frac{\lambda^v}{v^4}. \quad (36)$$

Ist das Gas im besonderen vollständig entartet ($\lambda = 1$), so folgt mit

$$\frac{\pi^4}{90} = \sum_{v=1}^{\infty} \frac{1}{v^4} \quad u = \frac{4 \pi^5 k^4}{15 h^3 c^3} \cdot T^4, \quad (37)$$

also (bis auf den durch die beiden Polarisationsrichtungen bedingten Faktor 2) das *Stefan-Boltzmannsche Gesetz*.

Um die Abweichungen zu berechnen, die sich von diesem Gesetz durch endliche Werte für die Ruhmasse der Lichtquanten ergeben, ersetzen wir analog wie früher in (25) $\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}$ durch $\varepsilon - \frac{\varepsilon_0^2}{2\varepsilon}$ und erhalten

$$u = \frac{4 \pi}{h^3 c^3} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{\frac{1}{\lambda} e^{\varepsilon/k T} - 1} - \frac{2 \pi \varepsilon_0^2}{h^3 c^3} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{\varepsilon d\varepsilon}{\frac{1}{\lambda} e^{\varepsilon/k T} - 1}. \quad (38)$$

¹⁾ F. Jüttner, l. c.; vgl. auch R. C. Tolman, Statistical mechanics with applications to physics and chemistry. New York 1927, S. 80. — ²⁾ Siehe A. Einstein, l. c., Gleichung (196), S. 266 oder Cl. Schaefer, l. c., S. 635, Gleichung (234).

Für das erste Integral ergibt sich

$$J_1 = \sum_{\nu=1}^{\infty} \lambda^{\nu} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \varepsilon^3 e^{-\frac{\varepsilon \nu}{k T}} d\varepsilon,$$

also mit $\varepsilon \nu / k T = \alpha$

$$J_1 = k^4 T^4 \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\lambda^{\nu}}{\nu^4} \int_{\varepsilon_0 \nu / k T}^{\infty} \alpha^3 e^{-\alpha} d\alpha.$$

Da aber bis auf Glieder dritter Ordnung in ε_0

$$\int_{\varepsilon_0 \nu / k T}^{\infty} \alpha^3 e^{-\alpha} d\alpha = e^{-\frac{\varepsilon_0 \nu}{k T}} \left[\left(\frac{\varepsilon \nu}{k T} \right)^3 + 3 \left(\frac{\varepsilon \nu}{k T} \right)^2 + 6 \left(\frac{\varepsilon \nu}{k T} \right) + 6 \right] \\ = 6 + \text{Glieder 3. Ordnung,}$$

gilt, erhält man somit für das erste Integral

$$J_1 = 6 k^4 T^4 \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\lambda^{\nu}}{\nu^4}.$$

Für das zweite Integral in (38) erhält man

$$J_2 = \sum_{\nu=1}^{\infty} \lambda^{\nu} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \varepsilon e^{-\frac{\varepsilon \nu}{k T}} d\varepsilon = k^2 T^2 \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\lambda^{\nu}}{\nu^2} + [2],$$

wobei [2] die Glieder zweiter Ordnung in ε_0 bedeuten soll.

Als Formel für die innere Energie eines idealen Gases von sehr kleiner Ruhmasse erhalten wir somit

$$u = \frac{24 \pi k^4 T^4}{h^3 c^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\lambda^{\nu}}{\nu^4} - \frac{2 \pi k^2 T^2 \varepsilon_0^2}{h^3 c^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\lambda^{\nu}}{\nu^2}. \quad (39)$$

Bei vollständiger Entartung $\lambda = 1$ erhält man hieraus wegen

$$\frac{\pi^4}{90} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^4} \quad \text{und} \quad \frac{\pi^2}{6} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^2}$$

die Formel

$$u = \frac{4 \pi^5 k^4}{15 h^3 c^3} T^4 - \frac{1}{3} \frac{\pi^4 k^2 \varepsilon_0^2}{h^3 c^3} T^2. \quad (40)$$

Mit dem Faktor 2 multipliziert, würde (40) das Stefan-Boltzmannsche Gesetz für „schweres Licht“ ergeben. Die analoge, durch die endliche Ruhmasse bedingte Korrektur am Planckschen Gesetz ergibt

$$u = \frac{4 \pi}{h^3 c^3} \frac{\varepsilon^2 \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}}{e^{\varepsilon k T} - 1} d\varepsilon \quad (41)$$

oder entwickelt und $\varepsilon = h\nu$ bzw. $\varepsilon_0 = h\nu_0$ gesetzt

$$u = \frac{4\pi h}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} - \frac{2\pi h\nu_0^3}{c^3} \frac{\nu d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (42)$$

Den Druck des entarteten relativistischen Korpuskelgases berechnen wir nach dem Virial-Theorem, das wir natürlich entsprechend den relativistischen Bewegungsgleichungen aufschreiben. Aus $\mathfrak{R} = \frac{d\mathfrak{p}}{dt}$ mit $\mathfrak{p} = m\mathfrak{v}$ erhalten wir zunächst durch partielle Integration in der bekannten Weise

$$\frac{1}{T} \int_t^{t+T} \mathfrak{R} \mathfrak{r} dt = \overline{\mathfrak{R} \mathfrak{r}} = \frac{1}{T} \{(\mathfrak{r} \mathfrak{p})_{t+T} - (\mathfrak{r} \mathfrak{p})_t\} - \frac{1}{T} \int_t^{t+T} \mathfrak{p} d\mathfrak{r}.$$

Oder für $\lim T \rightarrow \infty$, da $(\mathfrak{r} \mathfrak{p})_{t+T}$ wie auch $(\mathfrak{p} \mathfrak{r})_t$ endlich bleiben

$$\overline{Q \mathfrak{r}} = - \overline{m \mathfrak{v}^2}.$$

Summieren wir über alle Teilchen, wobei wir noch

$$\sum_{i=1}^N \overline{\mathfrak{R}_i \mathfrak{r}_i} = -p \int d\mathfrak{f} \mathfrak{r} = -p \int \text{div } \mathfrak{r} d\tau$$

berücksichtigen, so ergibt sich wegen $\text{div } \mathfrak{r} = 3$

$$3pV = \sum_{i=1}^N \overline{m_i v_i^2},$$

wegen $m_i c^2 = \varepsilon_i$, also $\frac{v^2}{c^2} = \frac{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}{\varepsilon^2}$ können wir hierfür schreiben

$$pV = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \frac{\varepsilon_i^2 - \varepsilon_0^2}{\varepsilon_i}. \quad (43)$$

Ist also $n(\varepsilon) d\varepsilon$ die Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit mit Energien zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$, also $Vn(\varepsilon) d\varepsilon$ die Gesamtzahl der Teilchen im Volumen V mit der Energie ε , so folgt aus (43) für den Druck

$$p = \frac{1}{3} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2}{\varepsilon} n(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (44)$$

Setzen wir hier die der Bose-Statistik entsprechende Verteilungsfunktion (1) ein, so ergibt sich

$$p = \frac{4\pi}{3h^3 c^3} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} (\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2)^{3/2} \frac{d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT} + u} - 1}. \quad (45)$$

Partielle Integration ergibt wegen $(\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2)^{3/2} kT \lg \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT} - \mu} \right) \Big|_{\varepsilon_0}^{\infty} = 0$

$$p = - \frac{4 \pi k T}{h^3 c^3} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \lg \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT} - \mu} \right) \varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2} d\varepsilon. \quad (46)$$

Wir sehen also, daß der Zusammenhang zwischen Energie und Druck kein so einfacher ist, wie er etwa der klassischen Virial-Gleichung entspricht. Wegen

$$\lg \left(1 - \lambda e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \right) = - \sum_{v=1}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon v}{kT}} \frac{\lambda^v}{v}$$

erhalten wir nun für den Druck die Entwicklung

$$p = \frac{4 \pi k T}{h^3 c^3} \sum_{v=1}^{\infty} \frac{\lambda^v}{v} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon v}{kT}} \varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2} d\varepsilon = \frac{4 \pi k T}{h^3 c^3} \sum_{v=1}^{\infty} \frac{J(v)}{v} \lambda^v,$$

was mit Rücksicht auf (8)

$$p = \frac{2 \pi^2 \varepsilon_0^3 k T}{h^3 c^3} \sum_{v=1}^{\infty} \lambda^v \frac{H_2^{(1)}(i \alpha v)}{i \alpha v^2} \quad \left(\alpha = \frac{\varepsilon_0}{k T} \right) \quad (47)$$

ergibt. Durch Elimination von λ aus (47) und (9) folgt die Zustandsgleichung des entarteten Gases.

Bei Beschränkung auf das erste Glied in (47) ergibt sich hieraus für das nichtentartete relativistische Gas

$$p = \frac{2 \pi^2 \varepsilon_0^3 k T}{h^3 c^3} \lambda \frac{H_2^{(1)}(i \alpha)}{i \alpha},$$

was auf Grund von (9a) $p = n k T$ oder wegen $n k = \frac{N}{V} \frac{R}{L} = \frac{v R}{V}$ ($v = N/L$ Anzahl der Mole im Volumen V)

$$p V = v R T \quad (48)$$

ergibt. Die relativistischen Korrekturen am Druck der Einsteinschen Gastheorie folgen aus (47) wieder für die Annahme $\alpha = \frac{\varepsilon_0}{k T} \gg 1$. Setzen wir gemäß (11) die asymptotische Funktion von $H_2^{(1)}(i \alpha)$ für große Argumente ein, so erhalten wir mit $\lambda e^{-\alpha} = \sigma$

$$p = \frac{(2 \pi m k T)^{3/2}}{h^3} k T \sum_{v=1}^{\infty} \sigma^v v^{-5/2} S_2(2 \alpha v). \quad (49)$$

Wir sehen also, daß sich die relativistische Massenvariabilität in einer Vergrößerung des Gasdruckes äußert. Vernachlässigt man diese, setzt also $S_2(2\alpha\nu) = 1$, so folgt aus (49) mit Rücksicht auf (34)

$$p = \frac{2}{3} (u - u_0), \quad (50)$$

eine bekannte Formel für den Gasdruck in der Einsteinschen Gastheorie.

Für den Druck im Falle von verschwindender Ruhmasse erhalten wir wegen

$$\lim_{\varepsilon_0 \rightarrow 0} \frac{\varepsilon_0^3 H_2^{(1)}(i\alpha\nu)}{i\alpha\nu^2} = \frac{4}{\pi} k^3 T^3 \frac{1}{\nu^4}, \quad (51)$$

$$p = \frac{8\pi^2 k^4 T^4}{h^3 c^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\lambda^\nu}{\nu^4}, \quad (52)$$

oder nach (36)

$$p = \frac{u}{3}. \quad (53)$$

Es ist dies die bekannte Formel für den Lichtdruck als Funktion der Energiedichte. Im Gegensatz zur Gültigkeit von (47) ist diese Formel von der speziellen Statistik unabhängig und folgt z. B. direkt allein auf Grund des Virialtheorems. Dasselbe ist für (50) der Fall.

Um den Einfluß einer endlichen Ruhmasse der Lichtquanten auf den Lichtdruck festzustellen, entwickeln wir (46)

$$p = -\frac{4\pi k T}{h^3 c^3} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \lg\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT} - u}\right) \varepsilon^2 d\varepsilon + \frac{2\varepsilon_0^2 \pi k T}{h^3 c^3} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \lg\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT} - u}\right) d\varepsilon.$$

Die Ausrechnung ergibt

$$p = \frac{8\pi k^4 T^4}{h^3 c^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\lambda^\nu}{\nu^4} - \frac{2\pi \varepsilon_0^2 k^2 T^2}{h^3 c^3} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\lambda^\nu}{\nu^2} + \frac{8\pi \varepsilon_0^2 k^2 T^2}{h^3 c^3} \lg\left(1 - \lambda e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\right) \lg \lambda. \quad (54)$$

Bei vollständiger Entartung $\lambda = 1$ erhalten wir also wegen $\frac{\pi^4}{90} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^4}$

$$\text{und } \frac{\pi^3}{6} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^2}$$

$$p = \frac{4\pi^5 k^4 T^4}{45 h^3 c^3} - \frac{\varepsilon_0^2 \pi^4 k^2 T^2}{3 h^3 c^3}.$$

Somit als Abweichung des Lichtdruckes infolge der endlichen Ruhmasse von (53)

$$p = \frac{u}{3} - \varepsilon_0^2 \frac{\pi^4 k^2 T^2}{3 h^3 c^3}. \quad (55)$$

Wir haben nur noch zu beweisen, daß zugleich mit der Gibbsschen Funktion der kondensierten Phase beim vollständig entarteten Gas auch die Gibbssche Funktion $G = U - ST + pV$ der gasförmigen Phase verschwindet. Um G zu berechnen, gehen wir aus von der Gleichung

$$S = k \lg W, \quad (56)$$

wobei W durch

$$W = H \frac{(g_s + n_s - 1)!}{(g_s - 1)! n_s!} \quad (57)$$

definiert ist. n_s ist dabei bekanntlich die Besetzungszahl der s -ten Zelle, g_s ist die Anzahl der Phasenraumzellen, die in den Energiebereich zwischen ε_s und $\varepsilon_s + d\varepsilon_s$ fallen. Es ist somit

$$g_s = \frac{4\pi V}{h^3 c^3} \varepsilon_s \sqrt{\varepsilon_s - \varepsilon_0^2} d\varepsilon_s. \quad (58)$$

Auf Grund der Stirlingschen Formel kann man (56) in bekannter Weise noch in der Gestalt

$$S = k \sum_s \left\{ g_s \lg \frac{g_s + n_s}{g_s} + n_s \lg \frac{g_s + n_s}{n_s} \right\} \quad (59)$$

schreiben. Die Bose-Verteilung ist nun definitionsgemäß diejenige, welche die Entropie (59) bei konstanter Energie U und Teilchenzahl N zu einem Maximum macht. Es ergibt sich so Formel (1)

$$n_s = \frac{g_s}{e^{\frac{\varepsilon_s}{kT} + \mu} - 1} \quad (60)$$

Der Parameter μ ist dabei der „Lagrangesche Faktor“, der durch die Nebenbedingung der Konstanz der Teilchenzahl hineinkommt, setzt man ihn also gleich Null, wählt also $e^{-\mu} = \lambda = 1$, so heißt dies, daß man das Maximum von S bildet, ohne die Teilchenzahl konstant zu halten. Die vollständige Entartung kann also auch bloß als anderer Ausdruck dafür angesehen werden, daß man von der Bedingung der Erhaltung der Teilchenzahl absieht. Setzen wir (60) in (59) ein, so erhalten wir für die Entropie im thermodynamischen Gleichgewicht den Ausdruck

$$\frac{S}{k} = \frac{1}{kT} \sum n_s \varepsilon_s - \sum g_s \lg \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_s}{kT} - \mu} \right) + \mu \sum n_s.$$

Oder mit (58)

$$S = \frac{U}{T} - \frac{4\pi V k}{h^3 c^3} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \lg \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT} - \mu} \right) \varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2} d\varepsilon + \mu k N.$$

Wegen (46) ist also $F = -pV + \mu kNT$ und mit $\mu = \lg \lambda$ ergibt sich somit endgültig für die Gibbsche Funktion in ihrer Abhängigkeit vom Entartungsparameter λ

$$\boxed{G = -\nu RT \lg \lambda,} \quad (61)$$

wobei $\nu = N/L$ die Anzahl der Mole bedeutet. Für das nichtentartete relativistische Bose-Gas würden wir mit (9a) erhalten

$$G = \nu RT \lg \frac{2\pi^2 \epsilon_0^3 V}{N h^3 c^3} \frac{H_2^{(1)}(i\alpha)}{i\alpha} \quad \left(\alpha = \frac{\epsilon_0}{kT}\right). \quad (62)$$

In diesem Falle stimmt natürlich wegen der abweichenden Entropie-
definition die erhaltene Formel nicht mehr mit der entsprechenden für ein
relativistisches Maxwell'sches Gas überein.

Aus Gleichung (61) erkennen wir nun, daß die Gibbsche Funktion
verschwindet, wenn das Gas vollständig entartet ist. Ein ideales Gas
von relativistischen Korpuskeln verschwindender Ruhmasse wird also
beim Überschreiten einer gewissen maximalen Dichte teilweise konden-
sieren und mit seinem Kondensat in thermodynamischem Phasengleich-
gewicht stehen. Die Gesetze des Dampfdruckes, also seine Abhängigkeit
von der Temperatur und den universellen Konstanten, desgleichen seine
innere Energie genügt nach (53) und (37) den gleichen Gesetzen wie der
Strahlungshohlraum.

Prag, Institut für theoretische Physik der Deutschen Universität.

Zur allgemein-relativistischen Quantenmechanik.

II. Kosmologische Quantenerscheinungen ¹⁾.

Von **Herbert Jehle** aus Stuttgart, z. Zt. in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. März 1935.)

Es wird der Versuch gemacht, wellenmechanische Methoden auf Gravitationserscheinungen anzuwenden, wodurch sich die merkwürdige Struktur der Spiralnebel und kugelförmigen Sternhaufen in einfacher Weise verstehen läßt.

1. In dieser Arbeit wollen wir uns ausschließlich mit Gravitationserscheinungen beschäftigen, bauen also auf Einsteins ursprünglicher allgemeiner Relativitätstheorie auf, ohne uns um die Elektrodynamik zu kümmern. Die Grenzen unserer Betrachtungsweise liegen also da, wo es sich um Phänomene handelt, wo Gasgesetze, Gesetze von flüssigen und festen Körpern, Elektrodynamik, also auch Strahlung, eine wesentliche Rolle spielen. Wir wollen also nichts über das Innere von Sternen aussagen, noch über die Frage, warum sich die Materie in Sternen von den bekannten Größenordnungen konzentriert. Unsere Aussagen beziehen sich vielmehr nur auf solche Ansammlungen von Massenpunkten, welche durch die Gravitationsgesetze beherrscht werden.

Die Wellenmechanik lehrte, wie man von der Bewegungsgleichung eines Teilchens über die Hamilton-Jacobische Theorie zu einer der Bewegungsgleichung im Grenzfall $\hbar \rightarrow 0$ äquivalenten Wellengleichung gelangt und wie dieselbe zu interpretieren ist. Wir versuchen, durch ein wenigstens mathematisch sehr ähnliches Verfahren von der Bewegungsgleichung der allgemeinen Relativitätstheorie, der Gleichung der geodätischen Linie aus, zu einer allgemeinrelativistischen Wellenmechanik zu kommen. In diesem ersten Abschnitt betrachten wir die Metrik, d. h. den Fundamentaltensor g_{uv} als vorgegeben und beschreiben die Bewegung eines Massenpunktes in diesem g_{uv} -Feld. Der Bewegungsgleichung dieses Massenpunktes

$$\frac{d^2 x^k}{ds^2} = \Gamma_{uv}^k \frac{dx^u}{ds} \frac{dx^v}{ds} \quad (1, 1)$$

ist nach der Hamilton-Jacobischen Theorie²⁾ äquivalent eine partielle Differentialgleichung

$$g^{uv} \frac{\partial W}{\partial x^u} \frac{\partial W}{\partial x^v} - 1 = 0, \quad (1, 21)$$

¹⁾ Vgl. I, ZS. f. Phys. **87**, 370, 1934, wovon ich § 5 und § 6, sowie die in § 1 geschilderte Anwendung auf Elementarteilchen zurückziehen möchte.

— ²⁾ Vgl. I, §§ 2 und 3.

wobei der Wirkungskfunktion W das Geschwindigkeitsfeld

$$\frac{dx^k}{ds} = g^{k\mu} \frac{\partial W}{\partial x^\mu} \quad (1, 22)$$

korrespondiert. Von hier aus kann man zu einer Wellengleichung gelangen, indem man die Impulse $\frac{\partial W}{\partial x^\mu}$ durch Operatoren $\frac{\sigma}{i} \frac{\partial}{\partial x^\mu}$ ersetzt und den so entstehenden Operator auf ψ wirken läßt. Dabei ist σ eine Konstante von der Dimension einer Länge. Die zunächst noch unbestimmte Reihenfolge der Operatoren wird eindeutig, wenn man verlangt, daß die so entstehende Wellengleichung allgemein kovariant sein soll:

$$\left(\sigma^2 \frac{1}{\sqrt{-g}} \frac{\partial}{\partial x^k} \sqrt{-g} g^{k\lambda} \frac{\partial}{\partial x^\lambda} + 1 \right) \psi = 0. \quad (1, 31)$$

Der Differentialoperator ist der allgemein-invariante Laplacesche Operator. Man erhält (1, 31) ebenso aus dem Variationsproblem¹⁾

$$\delta \iiint \sqrt{-g} \left(\sigma^2 g^{k\lambda} \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x^k} \frac{\partial \psi}{\partial x^\lambda} - \bar{\psi} \psi \right) dx^1 dx^2 dx^3 dx^4 = 0.$$

Die Richtigkeit dieses Übergangs zur Wellengleichung ergibt sich aus den an Gleichung (1, 6) angeknüpften Betrachtungen.

Die im Skalar ψ lineare Wellengleichung (1, 31) erlaubt das Superpositionsprinzip für ψ , sofern $g^{k\lambda}$ von ψ unabhängig vorgegeben ist.

(1, 31) gestattet die Deutung von $\bar{\psi} \psi$ als invariante Wahrscheinlichkeitsdichte im vierdimensionalen Raum, denn wegen der Selbstadjungiertheit des Differentialoperators (1, 31) folgt die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x^\lambda} = 0, \quad (1, 41)$$

$$\bar{\psi} = \sqrt{-g} g^{k\lambda} \left(\bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial x^k} - \psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x^k} \right). \quad (1, 42)$$

Es korrespondiere (zunächst definitionsgemäß) der ψ -Funktion ein Geschwindigkeitsfeld mit den Erwartungswerten

$$\left\langle \frac{dx^k}{ds} \right\rangle = \frac{\sigma}{i} g^{k\lambda} \frac{\partial}{\partial x^\lambda} \left(\frac{\ln \psi - \ln \bar{\psi}}{2} \right), \quad (1, 43)$$

¹⁾ Siehe I, Gleichung (5, 4). Die Gleichung (1, 31) mit elektrodynamischen Gliedern findet sich bei Th. de Donder als allgemeine relative Verfeinerung der Wellengleichung des Elektrons, wobei aber $\sigma = \frac{h}{Mc}$. Bull. Ac. Roy. Belg. (5) 12, 13, 14; C. R. 182, 183, 184; Applications de la gravifique einsteinienne Paris, Gauth. Villars 1930. Dort wird aber die Möglichkeit der Gravitationsquantelung nicht erörtert.

damit wird (1, 4 2) zu

$$\tilde{f}^{\lambda} = \frac{2i}{\sigma} \sqrt{-g} \bar{\psi} \psi \left\langle \frac{dx^{\lambda}}{ds} \right\rangle. \quad (1, 44)$$

Da die Wellengleichung von zweiter Ordnung ist, tritt hier die bekannte Schwierigkeit auf, daß \tilde{f}^4 sowohl positiv als auch negativ sein kann. Verlangt man aber, daß $\langle dx^4/ds \rangle$ immer positiv sein soll, d. h. der Zeitablauf sich nicht umkehren darf, so bleibt \tilde{f}^4 positiv.

Die Normierungsbedingung für ψ lautet, nachdem das ganze System (die das $g_{\mu\nu}$ -Feld krümmenden Massen und die ψ -Funktion des Massenpunktes) in einem Raum eingebettet ist, der im räumlich unendlichen Galileische Metrik besitzt,

$$i = \iiint \tilde{f}^4 dx^1 dx^2 dx^3 = \frac{2i}{\sigma} \iiint \bar{\psi} \psi \left\langle \frac{dx^4}{ds} \right\rangle \sqrt{-g} dx^1 dx^2 dx^3 \quad (1, 45)$$

$$= i 2\omega \iiint \bar{\psi} \psi g^{44} \sqrt{-g} dx^1 dx^2 dx^3,$$

wobei der letzte Ausdruck gilt, falls mit reellem ω

$$\psi = f(x^1, x^2, x^3) e^{i\omega t}, \quad (1, 46)$$

$$g^{41} = g^{42} = g^{43} = 0. \quad (1, 47)$$

(1, 45) läßt auch eine Interpretation als Energieerhaltungssatz zu (siehe Abschnitt 2).

Eine Orthogonalitätsrelation erhalten wir, wenn wir annehmen, daß die Konstante σ höchstens (d. h. sie könnte an und für sich auch universell sein) von dem betrachteten Massenpunkt, d. h. dessen Gravitationsradius M abhängt,

$$\sigma = f(M), \quad (1, 51)$$

für alle dem Massenpunkt zugeordneten ψ -Lösungen aber denselben Wert hat. Unter dieser Voraussetzung erhalten wir für zwei solche (1, 31) erfüllende Lösungen ψ_m und ψ_n

$$\frac{\partial \tilde{f}_{mn}^{\lambda}}{\partial x^{\lambda}} = 0, \quad (1, 52)$$

$$\tilde{f}_{mn}^{\lambda} = \sqrt{-g} g^{\lambda k} \left(\bar{\psi}_n \frac{\partial \psi_m}{\partial x^k} - \psi_m \frac{\partial \bar{\psi}_n}{\partial x^k} \right). \quad (1, 53)$$

Wir erhalten aus (1, 52) nach Integration über einen außen Galileischen Raum

$$0 = \iiint \frac{\partial \tilde{f}_{mn}^4}{\partial x^4} dx^1 dx^2 dx^3.$$

Im Fall (1, 46) wird

$$\frac{\partial \hat{f}_{mn}^\lambda}{\partial x^4} = i(\omega_m - \omega_n) \hat{f}_{mn}^\lambda.$$

Es muß also entweder

$$\omega_m = \omega_n \quad (1, 54)$$

oder

$$0 = \iiint \hat{f}_{mn}^4 dx^1 dx^2 dx^3 = i(\omega_m + \omega_n) \iiint \bar{\psi}_n \psi_m g^{44} \sqrt{-g} dx^1 dx^2 dx^3 \quad (1, 55)$$

sein, wobei beim letzten Ausdruck wieder (1, 47) zugrunde gelegt wurde. Im Entartungsfall orthogonalisieren wir die zugehörigen ψ_m untereinander. Die Orthogonalitätsrelation (1, 55) hätte sich nicht in dieser (1, 45) korrespondierenden Weise ergeben, wenn wir nicht die eingangs erwähnte Annahme über die Konstante σ gemacht hätten.

Sind die Lösungen ψ_m von (1, 31) im Sinne von (1, 45) quadratisch integrierbar, so bilden sie ein vollständiges Orthogonalsystem. Die Gleichungen (1, 45), (1, 55) scheinen mir darauf hinzuweisen, wie man durch stationären Ansatz (1, 46) einerseits, Aufspaltung des vierdimensionalen Gebietes mit vorgegebener statischer Metrik in Raum und Zeit andererseits vom Begriff der Vorgangsfunktion $\psi(x^1, x^2, x^3, x^4)$ zum nichtrelativistischen Begriff der Zustandsfunktion $\psi(x^1, x^2, x^3)$ gelangt.

Wir nehmen die Wellengleichung (1, 31) mit

$$\psi = |\psi| e^{\frac{i}{\sigma} w} \quad (1, 6)$$

und mit obiger Interpretation von ψ als wellenmechanisches Äquivalent der Gleichung der geodätischen Linie (1, 1) an. Ein Wellenpaket bewegt sich nämlich im Grenzfall σ klein gegen Bahndimensionen wie ein Massenpunkt in der allgemeinen Relativitätstheorie. Für kleine σ geht nämlich die Wellengleichung (1, 31) mit (1, 6) in die Hamilton-Gleichung (1, 21) [und in (1, 41)] über, während (1, 43) mit (1, 6) in (1, 22) übergeht. (1, 21) und (1, 22) sind aber äquivalent (1, 1). In Fällen, wo σ nicht als klein angenommen werden kann, ergeben sich Abweichungen vom Bewegungsgesetz der geodätischen Linie.

In kleinen Gebieten können wir die Metrik auf speziell relativistische transformieren. Betrachten wir ein Wellenpaket, das sich aus ebenen Wellen der Form

$$\psi = e^{i\omega\left(t - \frac{x}{v}\right)}$$

zusammensetzt. Die x -Achse sei in Richtung der Wellennormale gelegt. Die Wellengleichung (1, 3 1) ergibt für die Phasengeschwindigkeit

$$v = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{1}{\omega^2 \sigma^2}}}.$$

Da σ eine Konstante ist, folgt für die Gruppengeschwindigkeit V :

$$\frac{1}{V} = \frac{d}{d\omega} \left(\frac{\omega}{v} \right) = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{1}{\omega^2 \sigma^2}}} = v.$$

Die vierte Komponente der zu V gehörigen Vierergeschwindigkeit ist

$$u_4 = \omega \sigma$$

und wird für kleine Geschwindigkeiten V etwa gleich 1. Der Erwartungswert der nach (1, 4 3) berechneten Strömungsgeschwindigkeit ist

$$\left\langle \frac{dx}{dt} \right\rangle = \frac{\left\langle \frac{dx}{ds} \right\rangle}{\left\langle \frac{dt}{ds} \right\rangle} = \frac{\frac{\sigma \omega}{v}}{\sigma \omega} = V,$$

d. h. er ist gleich der Gruppengeschwindigkeit des Wellenpakets (de Broglie); das erste Gleichheitszeichen darf, genau genommen, nur bei kleiner Streuung von $\langle dx/ds \rangle$ und $\langle dt/ds \rangle$ gesetzt werden. Frequenz und Wellenlänge sind nach obigem und (2, 1),

$$\omega = \frac{u_4}{\sigma} \sim \frac{1}{M} \quad \lambda = \frac{v}{\omega} \approx \frac{\sigma}{V} \sim \frac{M}{V}.$$

Je kleinere Masse M also das durch das Wellenpaket repräsentierte System (Sternhaufen oder Massenpunkt) hat, desto genauer läßt sich gleichzeitig Ort und Geschwindigkeit des Wellenpakets festlegen.

2. Bisher sprachen wir von einer Wellenfunktion ψ , die einem einzelnen Massenpunkt korrespondiert. Dabei war das ganze $g_{\mu\nu}$ -Feld bestimmt gedacht durch die vorgegebene Massenverteilung im vierdimensionalen Raum. Dabei entsprach $\bar{\psi}\psi$ der Wahrscheinlichkeit, den (ganzen) Massenpunkt an der einen oder an der anderen Stelle anzutreffen. Nun machen wir den Versuch, eine Gesamtheit von sehr vielen Massenpunkten, für deren gegenseitige Unterscheidung wir uns nicht interessieren, und die wir darum als gleichartig ansehen, durch eine einzige ψ -Funktion im nur dreidimensionalen Raum zu beschreiben. Gehorcht diese ψ -Funktion der Gleichung (1, 3 1), so setzt sich das Strömungsgeschwindigkeitsfeld (1, 4 3) (Erwartungswerte

der Geschwindigkeiten) im Grenzfall kleiner σ aus geodätischen Linien zusammen, und es ist offenbar $\sqrt{-g} \bar{\psi} \psi \left\langle \frac{dx^4}{ds} \right\rangle$ nach dem Erhaltungssatz (1, 41) als Erwartungswert der Energiedichte zu interpretieren (bis auf einen konstanten Faktor) (nicht etwa als Erwartungswert dafür, daß das ganze System sich an der betreffenden Stelle befindet). Dabei ist bemerkenswert, daß (1, 45) bei skalarem ψ einen Erhaltungssatz für ein Integral über die vierte Komponente eines Vektors darstellt, also besagt, daß die Gesamtenergie, nicht die Summe aller Ruhemassen erhalten bleibt. (Um dies einzusehen, stelle man sich z. B. ein aus vielen Wellenpaketen bestehendes ψ vor.) Das Integral (1, 45) ist eine Invariante gegenüber Lorentz-Transformationen des Außenraumes (bei welchen ja der Außenraum galileisch bleibt). Es stellt also die Ruhemasse des Gesamtsystems (bezogen auf den galileischen Außenraum) dar.

Nach dieser Interpretation von ψ liegt es nach (1, 45) nahe, σ als Gravitationsradius der Gesamtmasse M des durch ψ dargestellten Systems anzusetzen, was mit (1, 51) in Einklang steht:

$$\sigma = M, \quad (2, 1)$$

$$1 g = 1,87 \cdot 10^{-27} \text{ cm}; \quad (2, 2)$$

bei (2, 1) kann eventuell noch ein Zahlenfaktor stehen.

3. Um zu einem Ansatz für die Feldgleichungen, welche die $g_{\mu\nu}$ bestimmen, zu kommen, betrachten wir eine spezielle ψ -Funktion. Es gibt nämlich, wenn wir zunächst die $g_{\mu\nu}$ als schon bekannt voraussetzen, Lösungen ψ von (1, 31), die aus mehreren Wellenpaketen bestehen, deren jedes einen Stern oder einen Sternhaufen darstellen möge. In diesem Fall wird, wie die klassische Theorie lehrt, das $g_{\mu\nu}$ -Feld, welches die Bewegung des betrachteten Sterns nach (1, 1) bestimmt, gemäß den Einsteinschen Feldgleichungen

$$R^{\mu\nu} - \frac{1}{2} g^{\mu\nu} R = -\varrho \frac{dx^\mu}{ds} \frac{dx^\nu}{ds} \quad (3, 1)$$

aus den Massen, Lagen und Geschwindigkeiten der vorgegebenen übrigen Sterne berechnet. D. h. man hat aus den Intensitäten und Geschwindigkeiten der übrigen Wellenpakete die Krümmung des $g_{\mu\nu}$ -Feldes zu berechnen und die entsprechenden $g_{\mu\nu}$ in die Feldgleichung (1, 31) wiederum einzusetzen, was an das Hartreesche Verfahren erinnert. Die lineare Superpositionsfähigkeit von ψ -Lösungen der Gleichung (1, 31) geht damit, daß $g_{\mu\nu}$ nach den Feldgleichungen (3, 2) wiederum von ψ abhängt, verloren, wie dies ja auch beim Mehrelektronenproblem der Fall ist.

Wir gehen nun einen Schritt weiter, indem wir eine andere ψ -Lösung betrachten, bei der die Wellenpakete so zerfließen sind, daß sie ineinander übergehen, so daß man nicht mehr von Wellenpaketen reden kann. Daraus ergibt sich die sinngemäße Verallgemeinerung der Feldgleichungen. Man setze

$$\bar{\psi}\psi = R \quad (3, 21)$$

und berechne $g_{\mu\nu}$ aus der wahrscheinlichen Massendichte $\bar{\psi}\psi$ des ganzen Raumes, ohne den eventuellen „Eigenfeldanteil“ von $\bar{\psi}\psi$ wegzulassen (der dem zerflossenen Wellenpaket etwa entspräche), da dieser Eigenfeldanteil erstens nicht definierbar ist und zweitens bei der großen Anzahl der beteiligten Partikel keine Rolle spielt.

Vollständig, unter Berücksichtigung der Strömung der Massen, würde die Feldgleichung jetzt etwa lauten:

$$R_{\nu}^{\mu} - \frac{1}{2} \delta_{\nu}^{\mu} R = \frac{\sigma^2}{2} \left\{ \bar{\psi} \left(\frac{1}{\sqrt{-g}} \frac{\partial}{\partial x^{\nu}} \sqrt{-g} g^{\mu k} \frac{\partial}{\partial x^k} \psi \right) + \psi \left(\frac{1}{\sqrt{-g}} \frac{\partial}{\partial x^{\nu}} \sqrt{-g} g^{\mu k} \frac{\partial}{\partial x^k} \bar{\psi} \right) \right\} \quad (3, 22)$$

Praktisch reicht aber (3, 21) wohl immer aus.

Eine genauere Berechnung von ψ nach (3, 21) bzw. (3, 22) ist praktisch nur auf dem Wege sukzessiver Approximation möglich, was wohl gut konvergieren wird, wenn die $g_{\mu\nu}$ nur wenig von dem euklidischen Wert verschieden sind. In diesem Fall, wo die Beeinflussung der Metrik durch die ψ -Funktionen gemäß (3, 21) nur klein ist, dürfen wir die verschiedenen ψ -Lösungen von (1, 31) als näherungsweise linear superponierbar annehmen.

4. Wir wollen eine ψ -Lösung von (1, 31) berechnen, welche einem Spiralnebel oder einem kugelförmigen Sternhaufen entspricht. Wie ist das metrische $g_{\mu\nu}$ -Feld anzunehmen? Für die erste Näherung setzen wir es galileisch an, also

$$ds^2 = -dr^2 - r^2 d\vartheta^2 - r^2 \sin^2 \vartheta d\varphi^2 + dt^2. \quad (4, 1)$$

Man könnte auch daran denken, die Schwarzschildsche Lösung für einen Massenpunkt als Metrik zugrunde zu legen. Dagegen ist aber zu bedenken, daß gerade in der uns interessierenden Zone r die Anziehungskraft von allen Seiten her wirkt und nicht eine Zentralkraft proportional $1/r^2$ ist. Außerdem sind die fernen Massen zu berücksichtigen, welche das metrische Feld im Außenraum ($r \rightarrow \infty$) wesentlich beeinflussen. Endlich sind die Abweichungen von (4, 1) für die betrachteten kosmischen Systeme infolge

ihrer eigenen inneren Gravitationswirkungen maximal nur von der Größenordnung 10^{-6} . Der Ansatz (4, 1) ist vollends berechtigt, wenn wir ein rotierendes Koordinatensystem zugrunde legen, das gerade so schnell rotiert, daß die Gravitationswirkung des Sternhaufens auf sich selbst in den Gebieten r , über welche die Masse des Sternhaufens praktisch verteilt ist, durch die Zentrifugalkraft kompensiert wird. Diese Bedingung ist natürlich nur *cum grano salis* erfüllbar. Da wir als Resultat unserer Rechnungen ψ Lösungen erhalten werden, welche Interferenzstreifen aufweisen, die im Koordinatensystem (4, 1) zeitlich konstant verbleiben, so rotiert also die Interferenzfigur im nichtrotierenden Koordinatensystem. Die so berechnete Rotation mit konstanter Winkelgeschwindigkeit (die nichts mit ω_1 zu tun hat) stimmt qualitativ und quantitativ mit den Beobachtungen am Andromeda-Nebel überein.

Man könnte einwenden, daß, da wir die Feldgleichungen der Gravitation in unserer Rechnung weiter gar nicht mehr benutzen, wir die ganze Theorie ohne allgemeine Relativitätstheorie hätten anschreiben können. Abgesehen von Fällen, wo die Beeinflussung der Metrik $g_{\mu\nu}$ durch die $\bar{\psi}\psi$ doch wesentlich wird, muß man bedenken, daß die Ableitung einer Wellengleichung (1, 31) und die daran anschließenden Betrachtungen ohne die Voraussetzung der allgemeinen Relativitätstheorie mehr oder weniger bloß Phantasie wäre. Indem wir nach einer näherungsweise stationären Lösung suchen, setzen wir ψ als Produkte an:

$$\psi = R(r) \Theta(\vartheta) e^{\pm i m \varphi} e^{i \omega t}, \quad (4, 21)$$

wobei wir

$$\omega = \omega_1 + i \omega_2, \quad (4, 22)$$

$$|\omega_2| \ll |\omega_1| \quad (4, 23)$$

annehmen wollen. In diesem quasistationären Ansatz für ψ ist der stationäre mit $\omega_2 = 0$ enthalten. Wir setzen ω komplex an, weil nur so das Verhalten von ψ im Unendlichen derart wird, daß ψ quadratisch integrierbar ist. (Streng genommen setzen die Überlegungen in Abschnitt 1 betreffend Orthogonalitätsrelation reelles ω voraus; bei uns ist $|\omega_2|/|\omega_1|$ etwa gleich 10^{-12}). Auch der quasistationäre Ansatz (4, 21) verträgt sich mit konstanter Energie, denn die aus ψ gebildete Erhaltungsgröße (1, 45) ist ja eine Konstante.

Die Wellengleichung liefert mit (4, 1) und (4, 21)

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} R + r^2 \omega^2 - \frac{r^2}{\sigma^2} = - \frac{1}{\Theta} \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \sin \vartheta \frac{d}{d\vartheta} \Theta + \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta}. \quad (4, 31)$$

Setzt man beide Seiten je gleich der Separationskonstanten λ , so erhält man mit $y = \cos \vartheta$ die Differentialgleichung der Kugelfunktionen

$$(1 - y^2) \frac{d^2 \Theta}{d y^2} - 2y \frac{d \Theta}{d y} + \left(\lambda - \frac{m^2}{1 - y^2} \right) \Theta = 0,$$

$$\Theta = Y_l^m(\cos \vartheta), \quad (4, 32)$$

$$\lambda = l(l+1) \quad l = m, m+1, m+2, \dots \quad (4, 33)$$

Die linke Seite von (4, 31) liefert

$$R'' + \frac{2}{r} R' + \left(\omega^2 - \frac{1}{\sigma^2} - \frac{\lambda}{r^2} \right) R = 0. \quad (4, 41)$$

In dieser Gleichung ist alles festgelegt außer ω . Ob sich bei der Integration dieser Gleichung für ω Eigenwerte ergeben, kontinuierliche oder diskrete, entzieht sich meiner Kenntnis.

Untersuchen wir das asymptotische Verhalten von ψ für große r . Dort klingt im wesentlichen die Dichte $\bar{\psi} \psi$ ab. Wir erhalten unter Vernachlässigung der Glieder, welche r im Nenner enthalten,

$$R \sim e^{\pm \sqrt{-\omega^2 + \frac{1}{\sigma^2}} r}. \quad (4, 42)$$

Wir wollen von einer solchen räumlich begrenzten ψ -Lösung mit galileischem Außenraum verlangen, daß für große r die Erwartungswerte der Geschwindigkeiten verschwindend klein werden, und darum

$$\left\langle \frac{dt}{ds} \right\rangle_{r=\infty} = \sigma \omega_1 = 1. \quad (4, 43)$$

σ ist nach (2, 1), (2, 2) die Gesamtmasse des Systems. (4, 43) bedeutet, daß wir von der beliebigen ω entsprechenden Mannigfaltigkeit von ψ -Lösungen der Wellengleichung nur die durch (4, 43) (4, 5) festgelegten ψ -Funktionen als brauchbar herausgreifen. Das sind bei gegebenen Quantenzahlen m und l vier Funktionen [vgl. (4, 71)]. Wir nehmen an, daß ω ein kontinuierliches Spektrum aufweist, zumal ja $g_{\mu\nu}$ für kleine r noch gar nicht genau festliegt. Hätte aber doch ω nur diskrete Eigenwerte, so wäre (4, 43) nur näherungsweise erfüllbar. Es ist diese Bedingung (4, 43), welche es bewirkt, daß aus den ein vollständiges Orthogonalsystem bildenden ψ -Funktionen ein Teil herausgegriffen wird, und dieser gibt gerade die merkwürdigen Strukturen der Sternsysteme wieder.

Aus (4, 43) sehen wir, daß bei positivem σ auch ω_1 immer positiv sein muß, da wir ja keine Zeitumkehrungen zulassen wollen. Darum steht in (4, 21) auch nur das positive Vorzeichen im Zeitfaktor.

Wir erinnern an (4, 23). Es wird jetzt also

$$R \sim e^{(\pm) \sqrt{\omega_2^2 - 2i\omega_1\omega_2} r} \approx e^{(-1+i) \sqrt{\omega_1\omega_2} r}; \quad (4, 44)$$

dies gilt für große r , was nach (4, 41) genauer

$$r \sqrt{\omega_1 |\omega_2|} \gg \sqrt{\lambda} \approx l \quad (4, 45)$$

bedeutet. Das Vorzeichen in (4, 44) wird positiv genommen, denn $|R|$ soll mit wachsendem r abnehmen, was unabhängig vom Vorzeichen von $\omega_1\omega_2$ erfüllt ist. Bei dieser Vorzeichenwahl geht die Strömung

$$\left\langle \frac{dr}{dt} \right\rangle = J_m \left\{ (1-i) \sqrt{\frac{\omega_2}{\omega_1}} \right\} \ll 1 \quad (4, 46)$$

nach außen, falls ω_2 negativ; nach innen, falls ω_2 positiv ist, wie es ja auch aus Kontinuitätsgründen sein muß.

Neben der Annahme

$$\sigma = M \quad (2, 1)$$

machen wir die Annahme

$$\frac{1}{|\omega_2|} = T, \quad (4, 5)$$

wo T die Zeitkonstante der Welt ist, die wir z. B. aus dem Hubble-Effekt entnehmen können. Damit ist (4, 23) immer erfüllt. Allein diese letzte Annahme ist bis zu einem gewissen Grade willkürlich; aber eine andere Annahme als (4, 5) für ω_2 ist vernünftigerweise kaum denkbar.

Definieren wir als Ausdehnung r_0 des Systems dasjenige r , von dem ab $\bar{\psi}\psi$ wesentlich abklingt, nach (4, 44) also

$$r_0 = \frac{1}{\sqrt{\omega_1 |\omega_2|}},$$

so wird nun nach (2, 1), (2, 2), (4, 43), (4, 5)

$$\frac{M}{r_0^2} \approx 3 \text{ g/cm}^2. \quad (4, 6)$$

Diese Beziehung ist für verschiedene Sorten von Spiralnebeln erfüllt, ebenso für kugelförmige Sternhaufen, wenn man Mittelwerte für viele Objekte bildet. Die Streuung um den Wert (4, 6) beim Vergleich mit der Erfahrung wird dabei durch die Spanne 1 bis 10 g/cm^2 angegeben, d. h. die \log^{10} -Streuung beträgt $\pm 0,5$. Merkwürdigerweise genügt auch die ganze Welt, wenn man sie endlich mit den Daten 10^{55} g , 10^{27} cm annimmt, dieser Relation.

Die kosmischen Systeme entstehen durch Superposition verschiedener ψ -Lösungen. Die kugelförmigen und elliptischen Sternhaufen werden dabei den Fall $m = 0$ korrespondieren. Wie diese und die Spiralnebel zustandekommen, soll das Folgende zeigen. Die allgemeinste Superposition der asymptotischen ψ -Lösungen hat die Form

$$\begin{aligned} \psi = e^{i\omega_1 t} e^{-\sqrt{\omega_1|\omega_2|}r} \bigg\{ \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{l=m}^{\infty} Y_l^m(\cos \vartheta) \cdot [c_{m l_1} e^{-|\omega_2|t+i(\sqrt{r+m\varphi})} \\ + c_{m l_2} e^{-|\omega_2|t+i(\sqrt{r-m\varphi})} + c_{m l_1} e^{+|\omega_2|t-i(\sqrt{r+m\varphi})} \\ + c_{m l_2} e^{+|\omega_2|t-i(\sqrt{r-m\varphi})}] \bigg\}. \quad (4,71) \end{aligned}$$

Da der Wert von ω nach (4,43) und (4,5) fixiert ist, bilden die einzelnen Summanden kein vollständiges Orthogonalsystem, d. h. in dieser Form (4,71) ist natürlich keine beliebige Funktion entwickelbar.

Einem Spiralnebel entspricht z. B. das Nichtverschwinden der zweiten und dritten Summanden der letzten Klammer. So wird, falls für ein bestimmtes m z. B. zum Zeitpunkte $t = 0$

$$\begin{aligned} |c_{m l_2}| &= |c_{m l_1}|, \\ c_{m l_1} &= c_{m l_2} = 0 \end{aligned}$$

gilt, für die übrigen m aber

$$c_{m l a b} = 0,$$

$$\bar{\psi} \psi = e^{-2\sqrt{\omega_1|\omega_2|}r} \left(\sum_{l=m}^{\infty} 2|c_{m l_2}| Y_l^m \right)^2 \cos^2(\sqrt{\omega_1|\omega_2|}r - m\varphi + \text{const}). \quad (4,72)$$

Die Dichtefunktion $\bar{\psi} \psi$ weist also Interferenzstreifen auf, wobei die Interferenzstreifen die Form archimedischer Spiralen haben, und zwar $2m$ Maxima und ebensoviel Minima am Kreisumfang besitzen (2 bzw. $2m$ -teilige Symmetrie), falls die Konstanten $c_{m l a b}$ reell sind, was wir im allgemeinen nicht voraussetzen brauchen. Im letzteren Falle gibt es mehrere Paare bzw. $2m$ Tripel von Spiralenarmen. Sind die $c_{m l a b}$ für verschiedene l so beschaffen, daß die $c_{m l a b} Y_l^m$ am Äquator alle gleichphasig sind, so ergibt sich eine Konzentration der ganzen ψ -Funktion auf die Äquatorebene. (Etwas schwächere Interferenzstreifen ergeben sich, wenn $|c_{m l_2}|$ und $|c_{m l_1}|$ nicht gleich oder die Zeitfaktoren $e^{\pm|\omega_2|t}$ nicht 1 sind.) Die „Steigung“ der Spiralenarme ist

$$\frac{dr}{r d\varphi} = \frac{m}{r \sqrt{\omega_1|\omega_2|}}.$$

Diese ist gleich $1/5$ im Fall $m = 1$, wenn

$$r = \frac{5}{\sqrt{\omega_1 |\omega_2|}}. \quad (4,73)$$

Eine halbe Spiralenwindung ist durch

$$\pi = \int d\varphi = \frac{\sqrt{\omega_1 |\omega_2|}}{m} \int dr$$

gekennzeichnet. Die räumliche Dichte $\bar{\psi}\psi$ nimmt dabei nach (4,72) auf das $e^{-2\pi m}$ -fache ab. Doch gilt (4,72) nur für große r (4,73) und darum wird diese Abnahme sowie die Spiralenform für kleine r wesentlich zu modifizieren sein. Im Fall der Superposition (4,72) haben die räumlichen Geschwindigkeitskomponenten die Erwartungswerte Null (asymptotische Lösung für großes r). Daraus und im Falle nichtsuperponierter ψ -Lösungen

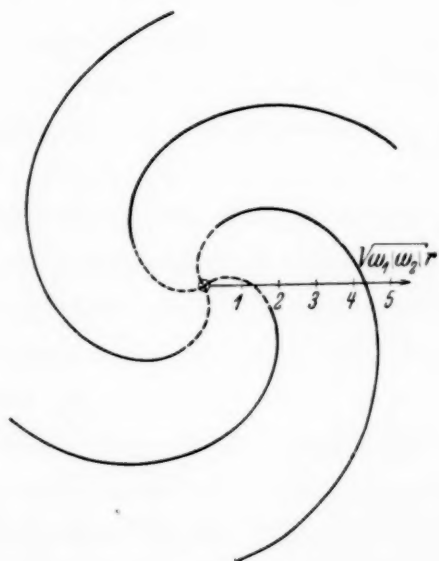


Fig. 1. Interferenzstreifen für $m = 2$ und $m = 1$.

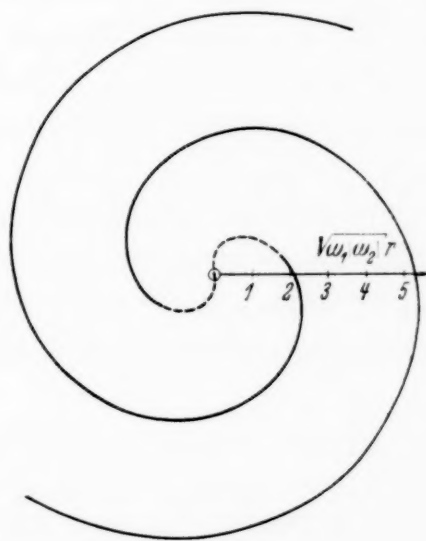


Fig. 2.

aus (4,46) erhält, daß die Erwartungswerte der reellen Stellargeschwindigkeiten innerhalb eines Sternsystems sehr klein sind gegen die Lichtgeschwindigkeit.

Andere Superpositionen ergeben radiale bzw. ringförmige Interferenzfiguren (barred spirals und Ringnebel). Merkwürdig ist, daß nur die Fälle $m = 0, 1, 2$ im wesentlichen in der Natur verwirklicht sind. Wie man die Statistik der verschiedenen Quantenzustände anzusetzen hat, d. h. welche Gewichte bei gegebener Gesamtmasse den verschiedenen $c_{m l a b}$ zukommen, dürfte ein interessantes Feld der Untersuchung sein.

Für beliebige r ist die Integration von

$$R'' + \frac{2}{r} R' + \left(2i\omega_1\omega_2 - \omega_2^2 - \frac{\lambda}{r^2} \right) R = 0 \quad (4,81)$$

nicht so einfach. Das geeignete Verfahren zur Integration scheint mir der Ansatz

$$R = C P e^{i\varrho} \quad (4,82)$$

zu sein, welcher (4,81) in Real- und Imaginärteil aufspaltet. Man erhält

$$\left. \begin{aligned} P'' - \varrho'^2 P + \frac{2}{r} P' - \left(\omega_2^2 + \frac{\lambda}{r^2} \right) P &= 0, \\ 2\varrho' P' + \varrho'' P + \frac{2}{r} \varrho' P + 2\omega_1\omega_2 P &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (4,83)$$

Man integriert die letzte Gleichung, indem man zuerst den letzten Summanden wegläßt und hernach eine Variation der Konstanten vornimmt. Man erhält

$$\varrho' = \frac{-2\omega_1\omega_2 \int_{\infty}^r P^2 r^2 dr}{P^2 r^2}. \quad (4,84)$$

Dabei wurde die Integrationskonstante durch die Grenze ∞ festgelegt, um für große r Übereinstimmung mit (4,44), (4,46) zu bekommen. (4,84) bildet zusammen mit (4,831) das zu integrierende Problem, wobei ϱ quadratisch integrierbar sein soll, d. h.

$$\int_{\infty}^0 P^2 r^2 dr = \text{endlich}. \quad (4,85)$$

5. Wir wollen nun noch einmal betrachten, was wir gemacht haben. Wir haben ein ganzes System von vielen Massenpunkten als eine Einheit betrachtet und ihr eine einzige ψ -Funktion im nur vierdimensionalen Raum zugeordnet. Damit, daß wir bei genauer Rechnung aus dieser selben ψ -Funktion wieder die metrische Krümmung bestimmen, Gleichung (3,21), betrachten wir das System in Wechselwirkung mit sich selbst und mit der Außenwelt. Die Wechselwirkung mit der Außenwelt kommt in der Annahme der Galileizität der Metrik im Außenraum zum Ausdruck. Würde man die ganze Welt als ein System quanteln, so hätte man es dabei mit einer Wechselwirkung dieses Systems nur mit sich selbst zu tun.

Vergleichen wir die hier dargestellte Beschreibungsweise eines Sternsystems mit der klassischen, welche in der Beschreibung aller einzelnen Sterne besteht, so besteht zwischen diesen beiden Beschreibungsweisen

ein Komplementaritätsverhältnis¹⁾. Die ψ -Beschreibung liefert die Erwartungswerte für Massendichte und Strömungsgeschwindigkeit im stationären Zustand, die klassische Beschreibung besteht in einem raumzeitlichen Bild der einzelnen Sterne und hat zudem eine ganz andere, sternindividuelle Metrik.

Der Versuch, unter Benutzung von Wellenpaketen das klassische Bild wenigstens annähernd herzustellen, wäre irreführend. — Hätten wir es nämlich nur mit einem Stern im Schwerfeld der vorgegebenen übrigen Sterne zu tun, so ließe sich näherungsweise die Methode des Wellenpaketes anwenden, um dessen Bewegung zu kennzeichnen. Die Konstante σ dieser ψ -Funktion wäre nach (2, 1), (2, 2) gleich dem Gravitationsradius des betrachteten Sternes, also sehr klein. — Für die Gesamtheit eines Sternsystems ist aber σ groß, man kann nicht durch Superposition gleichzeitig 10^8 Wellenpakete von genau vorgegebener Geschwindigkeit herstellen. Auch würden wir bei einer solchen Darstellung die charakteristischen Züge der Interferenzstreifen verlieren. — Je nach der Betrachtungsweise haben wir außerdem verschiedene ψ -Funktionen. Betrachten wir einen kugelförmigen Sternhaufen, so beschreiben wir ihn durch eine ψ -Funktion, die kugelsymmetrisch um seinen Mittelpunkt ist. Beschreiben wir aber die Gruppierung (clustering) von vielen Sternhaufen zu einer größeren Einheit, so hat die entsprechende ψ -Funktion ihr Zentrum in der Mitte des Gesamtsystems (Milchstraße), und gibt nicht die innere Struktur der einzelnen Sternhäufchen wieder, aus denen das Gesamtsystem zusammengesetzt ist.

Wir können das Partikelbild eines Sterns (Massenpunktes) als komplementär bezeichnen zum Wellenbilde desselben im gegebenen Schwerfeld aller übrigen Sterne, insofern, als die Benutzung der an die Partikelvorstellung und der an die Wellenpaketvorstellung anknüpfenden Begriffe nicht gleichzeitig durcheinander erfolgen darf. — Wir können die verschiedenen vorhin besprochenen Wellenbilder (ein Stern im äußeren Feld; ein Sternhaufen; eine Gruppe von Sternhaufen) als zueinander komplementär betrachten, insofern, als alle Größen jeweils nur in bezug auf das ins Auge gefaßte Bild definiert sind und nur miteinander gebraucht werden dürfen, wenn sie zum selben Bild gehören. So hat der Begriff der Dichtewahrscheinlichkeit in einem kugelförmigen Sternhaufen nichts zu tun mit dem Begriff

¹⁾ Siehe N. Bohr, Faraday Lecture 1930, Journ. Chem. Soc. 1932, S. 375 — 377; N. Bohr, Das Quantenpostulat und die neuere Entwicklung der Atomistik, §5, 1927 (Kongreß Como), in vier Aufsätzen (Berlin, Jul. Springer, 1931) oder Naturwissensch.

der Dichtewahrscheinlichkeit an derselben Stelle, bezogen auf das ganze galaktische System. — Endlich besteht eine Komplementarität zwischen der klassischen Partikelbeschreibung eines Sternsystems einerseits und irgendeiner dieser ψ -Beschreibungen andererseits. Dies Verhältnis ist vielleicht analog zu dem Verhältnis der Beschreibung eines Gases durch Angabe des einen Punktes im Phasenraum einerseits und der Angabe der thermodynamischen Zustandsgrößen, durch welche die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Phasenzellen bestimmt sind, andererseits. Oder es kann dies Komplementaritätsverhältnis in Analogie gesetzt werden zu dem Verhältnis von einer *bestimmten* Verteilung zum Grenzwert der Mittelung über unendlich viele Verteilungen (Kollektiv), wenn wir die Terminologie der Wahrscheinlichkeitsrechnung benutzen.

Die statistische Deutung der vorliegenden Theorie, welche an die Kontinuitätsgleichung (1,41) anknüpft, ist angesichts der statistischen Verteilung der Sterne augenfällig. Interessant ist, daß Quantenerscheinungen auch in Gebieten bestehen, wo die Plancksche Konstante h nicht hereinspielt.

Die Diskussionen mit Herrn Geheimrat v. Laue, Herrn Delbrück, Herrn Kofink und Herrn Molière verhalfen mir zur Klärung einiger wesentlicher Punkte. Ihnen allen danke ich herzlich.

Untersuchung der Variationen des Elastizitätskoeffizienten der Metallegierung Ni-Fe durch Magnetisierung.

Von **Kiyosi Nakamura** in Sendai (Japan).

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Februar 1935.)

Der Youngsche Modul des Materials wurde durch einen vom Verfasser verbesserten Magnetostruktionsoszillator gemessen. Von der Metallegierung Ni-Fe werden hier Meßergebnisse mitgeteilt. Die Zu- oder Abnahme des Youngschen Moduls durch Magnetisierung ist klein, wenn der Gehalt an Nickel unter 30% ist, dagegen ziemlich groß bei einem höheren Prozentsatz. Die Meßergebnisse bestätigen in den Hauptpunkten die Theorie von Kersten und Becker.

1. Vorbemerkung. Der Koeffizient der ferromagnetischen Metallegierung, der von der Art ihrer Bestandteile abhängt, verändert sich durch Magnetisierung. Da die Legierung im Magnetostruktionsoszillator heutzutage in der Industrie sehr viel praktisch verwendet wird, so dürfte es wichtig sein, diese Veränderung zu untersuchen; bisher finden sich, abgesehen von einer Arbeit von K. Honda und T. Tanaka¹⁾, in der Literatur keine Angaben darüber.

In vorliegender Arbeit werden die Ergebnisse eines Versuchs mitgeteilt, die Variationen der inneren Struktur der ferromagnetischen Metallegierung durch Magnetisierung zu messen und sie gleichzeitig praktisch anzuwenden.

2. Methode und Apparate. Der Versuch wurde durch Messung der Frequenz eines das Material enthaltenden Magnetostruktionsoszillators ausgeführt. Dabei sei bemerkt, daß die Schwingungsfrequenz des Magnetostruktionsoszillators von der mechanischen Eigenfrequenz des Materials abweichen kann. Zunächst wurden die Frequenzen eines Oszillators, den Fig. 1 darstellt, auf die verschiedenen Kapazitätswerte des Oszillationskreises hin untersucht, nachdem die Magnetisierung und andere Bedingungen des Materials völlig konstant gemacht worden waren. Daraus berechnete man die Werte der scheinbaren Variationen des Youngschen Moduls des Materials und der Gitterströme; Fig. 2 zeigt die Ergebnisse. In dem dabei benutzten Kondensator wurde das Maximum $0,002 \mu\text{F}$ in gleiche Teile von 180° geteilt. Die Abszisse in der Figur entspricht diesen Graden.

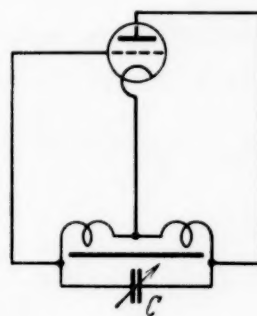


Fig. 1.

¹⁾ K. Honda u. T. Tanaka, Sc. Rep. Tohoku Univ. (1) **15**, 1, 1926.

Da der Fehler, wie die Ergebnisse zeigen, ziemlich groß war, bediente sich Verfasser eines anderen Meßkreises, den Fig. 3 zeigt. Die Widerstände R_1

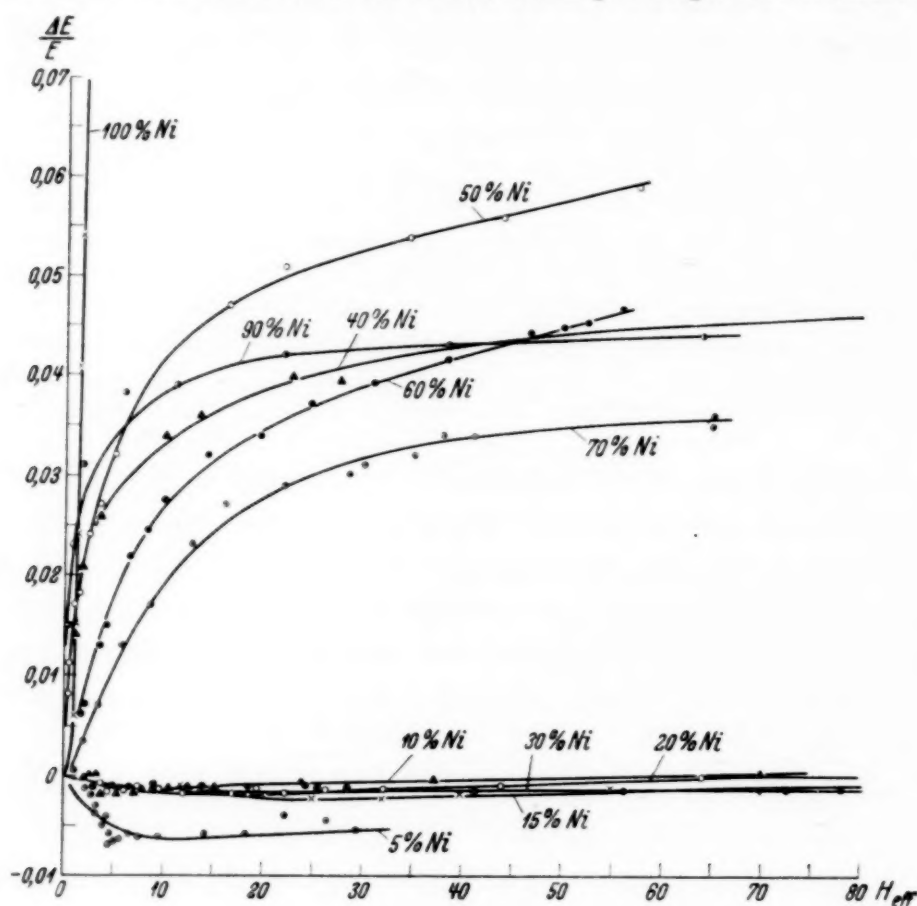


Fig. 2.

und R_2 wurden mit dem Induktionsapparat des Oszillationskreises nebeneinander verbunden, wodurch die Weite der elektrischen Schwingung beschränkt wird. Dadurch sollte seine Frequenz vom Material weniger beeinflußt werden, und die Schwingungsfrequenz muß somit der Eigenfrequenz des Materials sehr nahe stehen.

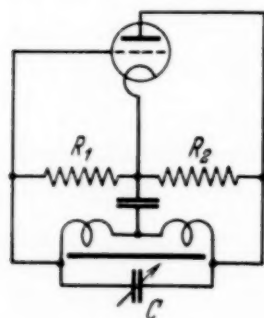


Fig. 3.

Die Frequenz wurde in folgender Weise gemessen. Man berichtete zunächst durch den Dyeschen Wellenmesser¹⁾ die Frequenz des Normaloszillators und regulierte sie so, daß durch den oben erwähnten Magnetostruktionsoszillator die Frequenz des Pulsierens genau 1000,0 Hertz betrug;

der Strom wurde nach Vergrößerung der Amplitude durch einen vierstufigen selektiven Verstärker in das Telefon geleitet. Als Normal für 1000 Hertz

¹⁾ D. W. Dye, Phil. Trans. (A) **224**, 259, 1924.

benutzte man den Stimmgabeloszillator im Dyeschen Wellenmesser. Man mußte die Pulsierungsfrequenz, wie oben erwähnt, regulieren, weil sonst der Normaloszillator durch den Magnetostruktionsoszillator beeinflusst wäre. Die ganze Apparatur war, wie Fig. 4 zeigt, aufgebaut. In ihr bezeichnen

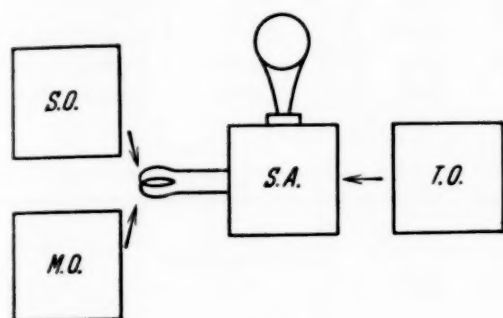


Fig. 4.

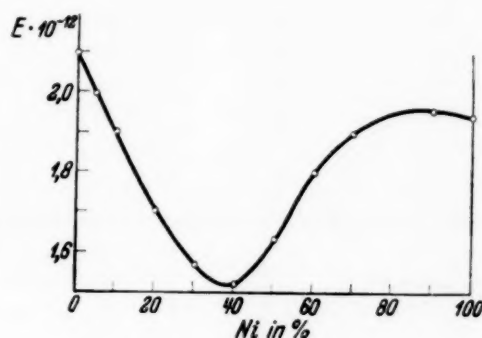


Fig. 5.

S. O. den Normaloszillator, M. O. den Magnetostruktionsoszillator, T. O. den Stimmgabeloszillator und S. A. die selektiven Verstärker.

Der Youngsche Modul E des Materials wird dann nach der beobachteten Eigenfrequenz wie folgt geschrieben:

$$E = 4 l^2 \rho f^2.$$

Die Beziehungen zwischen der Variation der Kapazität des Normaloszillators und der des Elastizitätskoeffizienten des Materials sind:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{f_2}{f_1} \left[-\frac{\Delta C_2}{C_2} + \frac{3}{2} \left(\frac{\Delta C_2}{C_2} \right)^2 \right] + \frac{1}{4} \left(\frac{f_2}{f_1} \frac{\Delta C_2}{C_2} \right)^2,$$

wobei im Normalzustand f_1 die Frequenz des Magnetostruktionsoszillators, f_2 die Frequenz des Normaloszillators, C_2 die Kapazität des Normaloszillators sind; ΔC_2 ist die Abweichung der C_2 vom Normalzustand.

Wenn $\frac{\Delta C_2}{C_2} \ll 1$ ist, so vereinfacht sich in den meisten Fällen die Gleichung praktisch zu

$$\frac{\Delta E}{E} = -\frac{f_2}{f_1} \frac{\Delta C_2}{C_2}.$$

3. Meßergebnisse und ihre Besprechung. Die Beziehung zwischen dem Werte E und dem Nickelgehalt wird im Falle $I = 0$ durch Extrapolation aus den Meßergebnissen gewonnen und ist in Tabelle 2 und Fig. 5 wiedergegeben. Wenn Nickel dem reinen Eisen beigemischt wird, so vermindert sich E schnell und erreicht bei 40% Ni ein Minimum; wird der Nickelgehalt weiter erhöht, so wird E wieder größer und erreicht ein Maximum in der Nähe von 90%. Die Ergebnisse stimmen mit den von anderen Forschern

Tabelle 1. Die Materialien.

Nr. der Materialien	% des Nickelgehalts	Länge cm	Durchmesser cm	Nr. der Materialien	% des Nickelgehalts	Länge cm	Durchmesser cm
1	100	14,59	0,50	10	30	18,27	0,50
2	90	19,82	0,56	14	20	16,00	0,50
3	70	19,92	0,51	17	15	17,20	0,49
4	60	20,05	0,50	18	10	18,99	0,50
5	50	18,93	0,50	20	5	19,00	0,50
8	40	17,70	0,50				

Tabelle 2. Der Youngsche Modul für nichtmagnetisierten Zustand.

% des Nickelgehalts	$E \cdot 10^{-12}$	% des Nickelgehalts	$E \cdot 10^{-12}$	% des Nickelgehalts	$E \cdot 10^{-12}$
0	2,094	20	1,702	60	1,804
5	1,961	30	1,570	70	1,900
10	1,903	40	1,520	90	1,957
15	1,793	50	1,631	100	1,942

gefundenen überein¹⁾; übrigens ist E hier etwas größer, als aus der Untersuchung von Prof. K. Honda und Tanaka folgt.

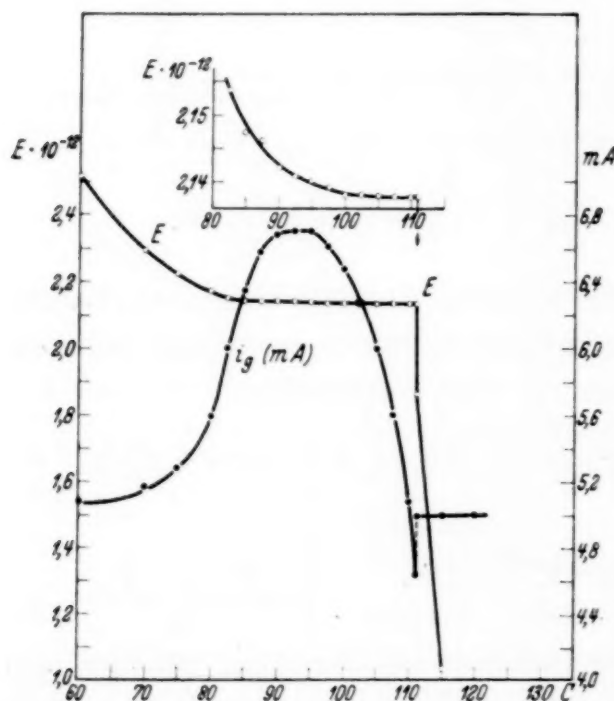


Fig. 6.

Tabelle 3, Fig. 6 und 7 zeigen Variationen des E durch Magnetisierung. Nach diesen Ergebnissen ist der Wert des Verhältnisses $\Delta E/E$ der Legierung Ni—Fe viel kleiner als sein Wert bei reinem Nickel; unter den Legierungen, deren Nickelgehalt unter 30% liegt, ist dieser Wert besonders klein, und zudem ist er noch negativ, d. h. der Wert des E im magnetisierten Zustand ist etwas kleiner als der im unmagnetischen Zustand. Wenn man den Nickelgehalt vergrößert, so nimmt E schnell zu und erreicht ein Maximum in der Nähe von

50% Ni; bei weiterer Erhöhung des Nickelgehalts nimmt dieser Wert ab und erreicht ein Minimum in der Nähe von 70%; von dort steigt er

¹⁾ K. Honda u. T. Tanaka, Sc. Rep. Tohoku Univ. (1) **15**, 1, 1926; Z. Nishiyama, ebenda (1) **18**, 359, 1929.

Tabelle 3. Die Meßergebnisse.

Das 1. Material. Ni 100 0/0			Das 2. Material. Ni 90 0/0		
<i>H</i>	<i>I</i>	$\Delta E/E_0$	<i>H</i>	<i>I</i>	$\Delta E/E_0$
0	0	0	0	0	0
0,78	40	0,006	0,28	76	0,0030
1,15	100	,015	0,30	95	,0037
1,26	122	,024	0,32	120	,0055
1,46	165	,041	0,33	155	,0090
1,72	207	,054	0,34	190	,010
2,11	243	,071	0,35	230	,013
2,98	285	,091	0,37	270	,015
4,50	322	,102	0,55	370	,023
9,41	363	,122	1,7	478	,031
18,0	390	,138	5,9	540	,038
35,0	410	,142	11,0	568	,039
55,0	427	,149	22,0	602	,042
70,0	437	,154	38,5	621	,043
92,0	446	,160	64,0	632	,044
130	457	,163			
210	469	,169			
325	472	,173			

Das 3. Material. Ni 70 0/0			Das 4. Material. Ni 60 0/0		
<i>H</i>	<i>I</i>	$\Delta E/E$	<i>H</i>	<i>I</i>	$\Delta E/E$
0	0	0	0	0	0
0,52	150	— 0,0010	0,73	106	0
0,80	310	— ,0023	0,97	200	0,0004
0,98	420	,0007	1,04	310	,0010
1,90	610	,0034	1,13	410	,0015
3,40	730	,0070	1,35	495	,0030
5,55	830	,013	1,75	600	,0065
8,45	900	,017	2,0	641	,0070
12,6	940	,023	3,5	786	,0127
16,0	967	,027	4,2	823	,0147
22,0	980	,029	6,5	933	,0217
28,5	990	,030	8,3	977	,0245
30,0	992	,031	10,0	1009	,0250
35,0	999	,032	14,3	1038	,0300
38,0	1000	,034	19,7	1080	,0340
41,0	1002	,034	24,5	1100	,0372
65,0	1010	,035	31,0	1119	,0392
65,0	1010	,036	38,2	1132	,0417
65,0	1012	0,36	46,5	1144	,0445
			50,1	1148	,0450
			52,5	1149	,0453
			55,8	1150	,0465
			58,9	1150	,0474

Das 5. Material. Ni 50 %			Das 8. Material. Ni 40 %		
<i>H</i>	<i>I</i>	$\Delta E/E$	<i>H</i>	<i>I</i>	$\Delta E/E_0$
0	0	0	0	0	0
0,15	106	0,0000	0,40	85	0
0,16	129	,0000	0,41	95	0,000 19
0,18	175	,0000	0,46	150	,000 64
0,24	219	,0010	0,49	210	,000 32
0,24	238	,0012	0,43	115	,000 15
0,24	262	,0017	0,45	132	,000 41
0,25	305	,0023	0,48	178	,000 32
0,25	345	,0030	0,49	195	,000 21
0,26	430	,0052	0,50	238	,000 74
0,25	505	,0079	0,51	295	,001 2
0,38	580	,011	0,52	325	,002 7
0,80	655	,017	0,53	450	,003 5
1,36	720	,018	0,54	525	,003 2
2,50	805	,024	0,57	600	,008 2
3,50	860	,027	0,95	748	,014
5,00	930	,032	1,85	878	,021
12,5	1058	,043	3,55	982	,026
16,5	1105	,047	9,80	1113	,034
22,0	1132	,051	13,5	1150	,036
34,5	1162	,054	22,7	1190	,040
44,0	1179	,056	27,5	1200	,039
57,5	1190	,059	145	1235	,047

Das 10. Material. Ni 30 %			Das 14. Material. Ni 20 %		
<i>H</i>	<i>I</i>	$\Delta E/E_0$	<i>H</i>	<i>I</i>	E/E
0	0	0	0	0	0
0,97	45	0	2,9	15	0
1,1	54	— 0,000 20	3,5	20	— 0,000 97
1,5	67	— ,000 60	4,5	25	— ,001 55
1,8	80	— ,000 60	4,8	28	— ,000 78
3,0	95	— ,001 2	6,0	37	— ,001 55
3,5	100	— ,001 0	7,5	47	— ,001 16
5,0	112	— ,001 0	9,5	60	— ,001 16
6,5	122	— ,001 0	12,0	80	— ,001 7
9,0	138	— ,000 81	13,9	100	— ,001 7
9,0	138	— ,001 0	16,8	145	— ,001 7
14,1	154	— ,000 81	18,3	170	— ,001 7
18,5	165	— ,001 0	19,3	190	— ,001 4
24,5	175	— ,000 61	22,1	250	— ,001 6
25,5	179	— ,000 81	26,2	340	— ,001 4
28,5	181	— ,001 0	32,1	460	— ,001 2
41,5	199	— ,001 4	43,9	650	— ,000 78
56,0	205	— ,001 4	64,0	860	0
72,5	215	— ,001 4	86,6	990	0,000 58
78,0	220	— ,001 4	107,5	1075	,000 58
94,0	225	— ,000 81	131	1130	,000 97
120	230	— ,001 4	156	1180	,001 4
155	240	— ,000 40	177	1210	,001 4
225	250	— ,000 81	208	1250	,001 6
300	260	— ,000 40	225	1265	,001 7

Das 10. Material. Ni 30 %			Das 14. Material. Ni 20 %		
<i>H</i>	<i>I</i>	$\Delta E/E_0$	<i>H</i>	<i>I</i>	E/E
300	260	— 0,000 61	266	1300	0,0017
360	268	— ,001 0	325	1355	,0019
475	279	— ,001 0	375	1358	,0021
550	280	— ,001 4	415	1377	,0021
675	289	— ,001 4	475	1395	,0023
790	295	— ,001 4	555	1418	,0025
980	301	— ,001 4	730	1453	,0029
1075	304	— ,001 4	815	1463	,0035
1503	316	— ,001 4	960	1475	,0035
			1105	1485	,0043

Das 18. Material. Ni 10 %			Das 20. Material. Ni 5 %		
<i>H</i>	<i>I</i>	$\Delta E/E_0$	<i>H</i>	<i>I</i>	$\Delta E/E_0$
0	0	0	0	0	0
2,1	49	— 0,001	2,0	41	0,0010
2,7	80	— ,001	2,5	92	,0017
3,2	110	— ,001	3,0	157	,0028
3,9	145	— ,001 9	3,5	215	,0036
4,6	205	— ,001 9	3,8	270	,0048
5,0	240	— ,001 9	4,1	360	,0040
5,8	315	— ,001 9	4,4	445	,0056
6,6	380	— ,001 8	4,5	500	,0066
7,1	427	— ,001 6	5,0	630	,0059
8,4	510	— ,001 5	5,3	690	,0061
9,0	540	— ,001 3	6,2	810	,0058
10,5	615	— ,001 2	7,4	915	,0059
12,5	690	— ,001 0	9,4	1020	,0059
15,2	770	— ,000 85	14,0	1150	,0056
23,8	949	— ,000 39	18,0	1212	,0055
37,3	1115	— ,000 10	22,0	1260	,0039
70,0	1290	,000 37	26,0	1300	,0044
81,5	1326	,000 52	29,2	1325	,0052
130	1403	,000 67			
162	1440	,001 3			
210	1475	,001 3			
240	1491	,001 4			
315	1520	,001 4			
400	1540	,001 9			
445	1549	,001 7			
505	1559	,002 5			
625	1570	,002 5			
855	1589	,002 7			

wieder bis zum Punkte 100% Ni. Fig. 8 zeigt die Beziehungen zwischen $\Delta E/E$ und dem Nickelgehalt des Materials, nachdem das wirkende Feld konstant geworden ist.

R. Becker¹⁾ und M. Kersten²⁾ haben gezeigt, daß, unter Annahme der Existenz des deformierten Dipolgitters, bei der Anfangspermeabilität μ_0

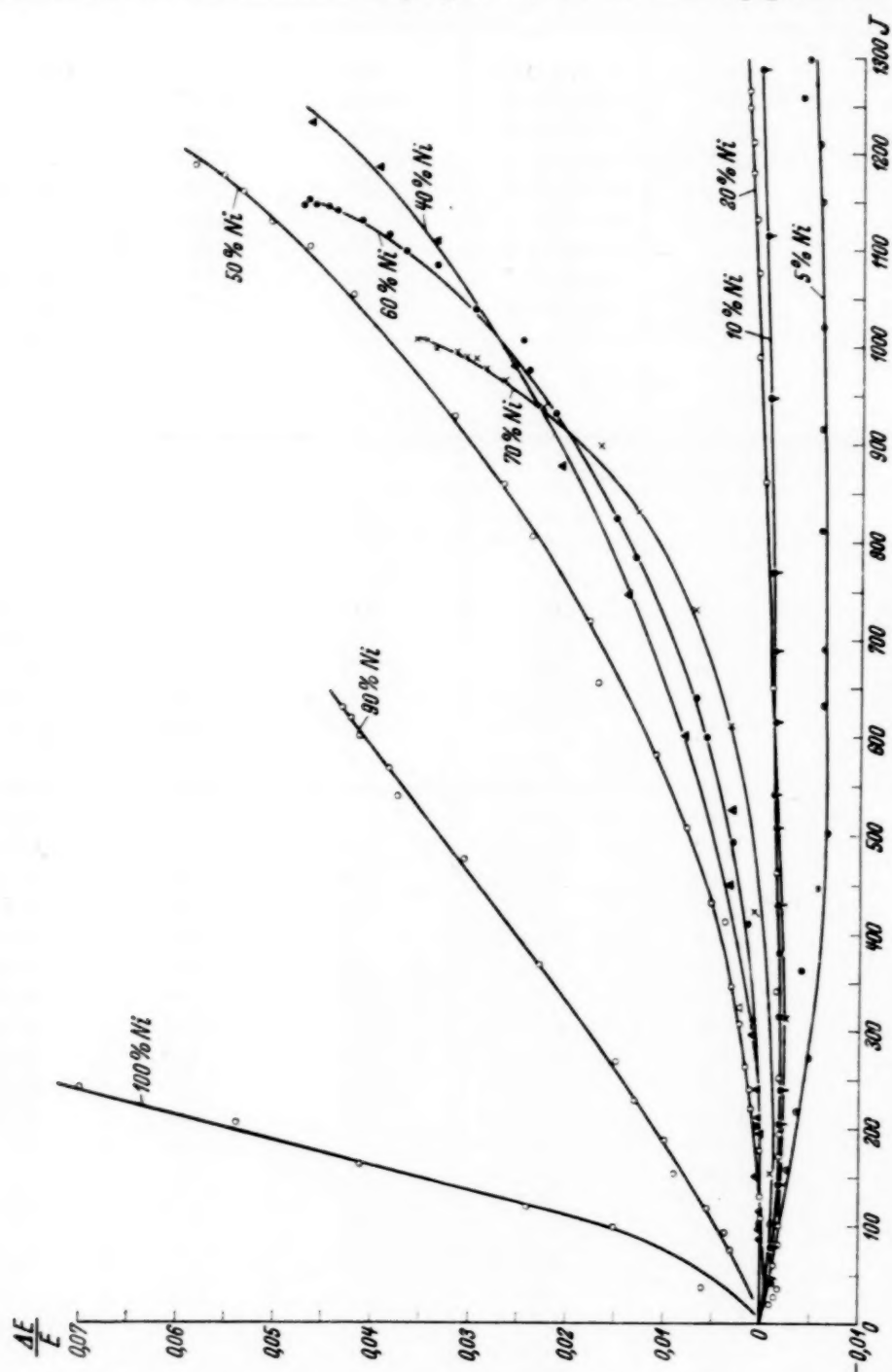


Fig. 7.

des Ferromagnetikums, der Magnetostraktion λ und der Sättigungsmagnetisierung J_∞ folgende Gleichung besteht:

$$\mu_0 - 1 = \frac{8\pi}{9} \frac{J_\infty^2}{\sigma_i \lambda}, \quad (1)$$

¹⁾ R. Becker, Phys. ZS. **33**, 910, 1932. — ²⁾ M. Kersten, ZS. f. Phys. **71**, 558, 1931.

wobei σ_i eine Konstante ist, die im physikalischen Sinne die durch Deformation des Gitters verursachte elastische Spannung bedeutet.

Das Verhältnis der Zu- oder Abnahme des Youngschen Moduls durch Magnetisierung ist nach M. Kersten¹⁾ (unter derselben Annahme):

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{2}{5} \frac{\lambda E}{\sigma_i} \quad (2)$$

Aus (1) und (2) erhält man

$$\frac{1}{\mu_0} \frac{\Delta E}{E^2} = \frac{9}{20\pi} \left(\frac{\lambda}{J_\infty} \right)^2 \quad (3)$$

Tabelle 4.

Ni in %	$E_0 \cdot 10^{12}$	$\Delta E/E_0$	μ_0	$\lambda \cdot 10^6$	J_∞ ²⁾	$\frac{1}{\mu_0} \frac{\Delta E}{E^2} \cdot 10^{17}$	$\frac{1}{20} \left(\frac{\lambda}{J} \right)^2 \cdot 10^{17}$	$\sigma_i \cdot 10^{-8}$
0	2,094		186	— 10	1700		0,18	
5	1,961	— 0,005	200	12	1700	1,3	0,25	
10	1,903	,003	200	25	1600	0,79	1,2	
15	1,793	,0053	186	12	1600	1,6	0,28	18
20	1,702	,0040	145	33	1600?	1,6	2,1	60
30	1,570	,0010	500		320			
40	1,520	,050	2000	25	1250	1,6	2,0	1,5
50	1,631	,060	2000	27	1250	1,9	2,3	1,5
60	1,804	,050	1400	23	1200	2,0	1,8	1,7
70	1,900	,040	1250	16	1000	1,7	1,6	1,5
90	1,957	,044	910	— 13	650	2,5	2,0	1,2
100	1,942	,173	250	— 40	480	36	35	0,82

Tabelle 4 gibt die Werte der Anfangspermeabilität μ_0 ³⁾ und der Magnetostriktion λ ⁴⁾ wieder, die aus den gemessenen Werten berechnet wurden. Man ersieht aus dieser Tabelle, daß die Gleichung:

$$\frac{1}{\mu_0} \frac{\Delta E}{E_0} = 0,05 \left(\frac{\lambda}{J_\infty} \right)^2 \quad (4)$$

gültig wird, wenn der Nickelgehalt größer als 40% ist; wenn sich μ_0 verachtfacht und J_∞ verdreifacht und zudem λ sein Zeichen ändert, gilt diese Gleichung ziemlich genau. Sie gilt aber nicht, wenn der Nickelgehalt klein ist.

Ferner wurde σ_i aus folgender Gleichung

$$\left. \begin{aligned} \sigma_i &= \frac{1}{5} \frac{\lambda E}{\Delta E E} \\ \sigma_i &= \frac{\lambda E}{5} \left(\frac{1}{\Delta E/E} - 1 \right) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

oder

¹⁾ M. Kersten, ZS. f. Phys. **85**, 711, 1933. — ²⁾ H. Masumoto, Sc. Rep. Tohoku Univ. (1) **18**, 195, 1929. — ³⁾ G. W. Elmen, Journ. Frankl. Inst. **209**, 583, 1929. — ⁴⁾ Y. Mashiya, Sc. Rep. Tohoku Univ. (1) **20**, 574, 1931.

berechnet; die Ergebnisse zeigen die letzte Spalte der Tabelle 4 und Fig. 9. Je größer der Nickelgehalt wird, desto kleiner wird σ_i .

In dieser Gleichung ist der Koeffizient $\frac{2}{5}$ der Gleichung (2) durch $\frac{1}{5}$ ersetzt, was von Kersten untersucht worden ist, um den Wert σ_i mit den

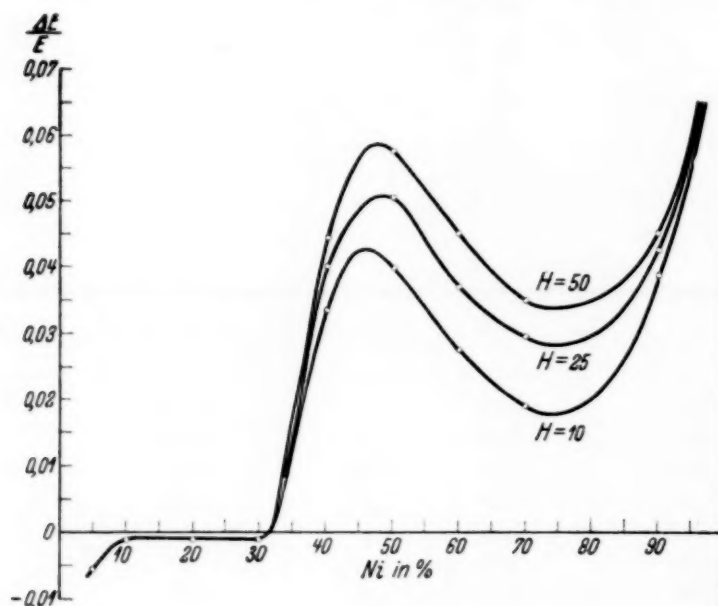


Fig. 8.

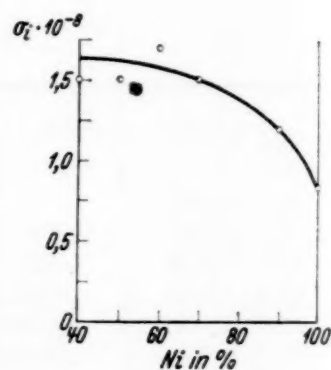


Fig. 9.

Werten unter anderen Bedingungen (z. B. Anfangspermeabilität, Magnetisierungskurve usw.) übereinstimmen zu lassen.

Zum Schluß spricht Verfasser Herrn Prof. H. Saegusa für seine gütige Leitung, Herrn Dr. K. Honda, dem Rektor der Kaiserlichen Universität Sendai, für seine zahlreichen kritischen Bemerkungen seinen besten Dank aus.

Die Oberflächenwellen in der Elektronentheorie der Metalle¹⁾.

Von A.-W. Maue in München.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Februar 1935.)

An der Begrenzungsfläche eines Kristalls können sich Oberflächenwellen ausbilden. Ihre analytische Form und ihr Beitrag zur Leitfähigkeit in Metallen wird untersucht.

Auf die Möglichkeit des Auftretens von Oberflächenwellen in Metallen hat als erster Tamm²⁾ hingewiesen. Er untersucht insbesondere die Bedingungen für das Auftreten von Oberflächenzuständen im Falle des eindimensionalen Kronigshchen Potentials. Später hat Rijanow³⁾ die Eigenfunktionen einer dünnen Metallschicht untersucht und findet dabei außer den normalen Metalleigenfunktionen auch Oberflächen-eigenfunktionen für die Elektronen. In der vorliegenden Arbeit soll *einmal* die Frage der Existenz und der analytischen Form von Oberflächenwellen behandelt werden. *Zum anderen* wollen wir die Frage des Beitrages der Oberflächenwellen zur elektrischen Leitfähigkeit klären. Die ersten Teile unserer Arbeit werden sich dabei nur im eingeschlagenen Weg, nicht aber wesentlich im Inhalt, von der Rijanowschen Arbeit unterscheiden. Über unsere Ergebnisse wurde bereits kurz berichtet⁴⁾.

In der Metalltheorie wird im allgemeinen der unendlich ausgedehnte Kristall betrachtet. Die Eigenfunktionen der Elektronen im Kristall ergeben sich als Lösungen der Schrödinger-Gleichung mit einem periodischen Potential. Als Randbedingung verlangt man Periodizität der Eigenfunktionen im „Grundgebiet“, einem Raumstück, das eine sehr große Anzahl von Elementarzellen umfaßt. Läßt man das Grundgebiet ins Unendliche wachsen, so kommt die Bedingung der Periodizität in Fortfall und bleibt nur die Forderung der Endlichkeit der Eigenfunktion im ganzen unendlichen Raum übrig. Gehen wir nun vom unendlich ausgedehnten, zum einseitig begrenzten Kristall über, so ist es denkbar, daß Lösungen der Wellengleichung im Kristallinnern, die vorher wegen ihres unbegrenzten Anwachsens in einer Richtung als Eigenfunktionen nicht in Betracht kommen, nunmehr

¹⁾ Gekürzte Münchener Habilitationsschrift. — ²⁾ Ig. Tamm, Phys. ZS. d. Sowjet-Union **1**, 732, 1932. — ³⁾ S. Rijanow, ZS. f. Phys. **89**, 806, 1934. — ⁴⁾ A.-W. Maue, Naturwissensch. **38**, 648, 1934.

bei Fortsetzung über den Kristallrand hinaus endlich bleiben. Auf diese Weise können wir neue Eigenfunktionen erhalten, die wir, falls sie beiderseits des Kristallrandes gegen Null abfallen, als Oberflächenzustände bezeichnen wollen. Bei der Untersuchung der Oberflächenzustände werden wir in zwei Schritten vorgehen. Einmal wollen wir die neu hinzukommenden Lösungen der Wellengleichung im Kristallinnern betrachten, zum anderen wollen wir diese Lösungen über den Rand des Kristalls fortsetzen, um die Auswahl der Lösungen zu treffen, die als Oberflächenzustände in Frage kommen. Beim ersten Schritt handelt es sich um die Lösung einer Differentialgleichung, beim zweiten um die Lösung eines Eigenwertproblems.

I. Oberflächenzustände im eindimensionalen Kristall.

Wir behandeln zunächst den eindimensionalen Fall.

1. Erster Schritt. Die Lösungen der Wellengleichung. Die Wellengleichung im Kristallinnern lautet:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \kappa^2 (E - V(x)) \psi = 0, \quad \kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2}. \quad (1)$$

Hierbei ist $V(x)$, die potentielle Energie, eine periodische Funktion:

$$V(x) = V(x + a) \quad (a = \text{Gitterkonstante}). \quad (2)$$

Wir nehmen E als willkürlich vorgegeben an und halten es während der Betrachtungen dieses Abschnittes fest.

(1) ist eine lineare Differentialgleichung mit periodischem Koeffizienten. Ihre allgemeine Lösung läßt sich daher in der Form anschreiben:

$$\psi = A e^{ik_1 x} u_1(x) + B e^{ik_2 x} u_2(x)^1, \quad (3)$$

wobei $u_1(x)$ und $u_2(x)$ periodisch mit der Periode a sind. Zur Bestimmung von k_1 und k_2 gehen wir mit dem Ansatz

$$\psi = e^{ikx} u(x) \quad (4)$$

in (1) ein und entwickeln die periodischen Funktionen $V(x)$ und $u(x)$ nach Fourier:

$$\left. \begin{aligned} V(x) &= \sum_{l=-\infty}^{\infty} V_l e^{\frac{2\pi i}{a} l x}, & V_l &= V_{-l}^*, \\ u(x) &= \sum_{l=-\infty}^{\infty} a_l e^{\frac{2\pi i}{a} l x}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

¹⁾ Vgl. z. B. J. Horn, Gewöhnliche Differentialgleichungen, § 30.

Die linke Seite von (1) wird eine Summe von der allgemeinen Form

$\sum_n b_n e^{i(k + \frac{2\pi n}{a})x}$. Sämtliche Koeffizienten b_n müssen verschwinden.

Das gibt:

$$b_n = \left[-\left(k + \frac{2\pi n}{a}\right)^2 + \kappa^2 (E - V_0) \right] a_n - \kappa^2 \sum_{l \neq 0} V_l a_{n-l} = 0 \quad (6)$$

($n = -\infty$ bis ∞).

Damit sich die a_n aus den Gleichungen (6) berechnen lassen, muß die Determinante

$$\begin{vmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & -E + V_0 + \frac{1}{\kappa^2} \left(k - \frac{2\pi}{a}\right)^2 & V_{-1} & V_{-2} & \cdot \\ \cdot & V_1 & -E + V_0 + \frac{k^2}{\kappa^2} & V_{-1} & \cdot \\ \cdot & \cdot & V_1 & -E + V_0 + \frac{1}{\kappa^2} \left(k + \frac{2\pi}{a}\right)^2 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix} = 0 \quad (7)$$

verschwinden. Wir fassen (7) als Gleichung zur Bestimmung von k bei gegebenem E auf. Ist Ω die Zahl der Werte, die n durchläuft (alle ganzen Zahlen), so ist die Determinante Ω -reihig und (7) eine Gleichung vom Grade 2Ω in k .

Ist eine Lösung k bekannt, so lassen sich sofort alle Lösungen angeben: Spiegelt man die Determinante an ihrer durch Pfeile angedeuteten Nebendiagonale, wobei sich ihr Wert nicht ändern darf, so erhält man dasselbe, als wenn man k durch $-k$ ersetzt. Mit k ist also auch $-k$ eine Lösung von (7). Außerdem sieht man der Determinante leicht an, daß auch $k + \frac{2\pi}{a}l$ eine Lösung ist, wenn l eine ganze Zahl ist. Man hat also sämtliche 2Ω Lösungen von (7):

$$k + \frac{2\pi}{a}l, \quad -k + \frac{2\pi}{a}l \quad (l = -\infty \text{ bis } \infty) \quad (8)$$

und erkennt, daß sie entweder *alle reell* oder *alle wesentlich komplex* sind. Diese 2Ω Lösungen geben aber nur zwei Lösungen (4) der Differentialgleichung (1). Der mögliche Übergang von k zu $k + \frac{2\pi}{a}l$ liefert nämlich keine neue Lösung ψ und verursacht nur eine Ummummerierung der Koeffizienten a_l . Er bringt die bekannte Vieldeutigkeit der Wellenzahl eines Metallelektorns zum Ausdruck.

Ist im besonderen k ein ganzes Vielfaches von π/a , so sind die beiden Gruppen von Wellenzahlen (8) identisch. Wir haben dann nur Ω mögliche Wellenzahlen und eine einzige Lösung von (1) der Form (4). Diese Lösung ist eine stehende Welle, die physikalisch von einer vollständigen Braggschen Reflexion herrührt. Die zweite Lösung von (1) hat in diesem Falle nicht die Gestalt (4). Da es sich hierbei jedoch um einen singulären Fall handelt — E muß speziell gewählt sein —, wollen wir diesen Fall außer acht lassen.

1. Gehört E einem „erlaubten Energieband“ an, so ist k reell, und wir gelangen zu den bekannten Eigenfunktionen im Kristall.

2. Liegt E in einem „verbotenen Band“, so gibt es kein reelles k . k ist dann wesentlich komplex. Da ein Übergang zum konjugiert komplexen in (7) nur eine Vertauschung von Zeilen und Spalten in der Determinante hervorruft, sich dabei also nichts an der Gleichung für k ändert, muß mit $k = p + iq$ auch sein konjugiert komplexes $k^* = p - iq$ eine Lösung von (7) sein.

$k^* = p - iq$ muß unter den sämtlichen Lösungen (8) enthalten sein. Also:

$$\left. \begin{aligned} k^* &= \pm k + \frac{2\pi}{a}l, \\ p - iq &= \pm (p + iq) + \frac{2\pi}{a}l. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Wegen $q \neq 0$ kommt nur das untere Vorzeichen in Betracht. Daraus folgt:

$$k = p + iq = \frac{\pi}{a}l + iq \quad (10)$$

als *allgemeinste Form* der „komplexen Wellenzahl“ k .

Wir bemerken noch folgendes. Wählt man den willkürlichen konstanten Faktor in (4) geeignet, so sind bei *reeller* Wellenzahl k die beiden Lösungen von (1) *konjugiert komplex*, bei *komplexer* Wellenzahl k beide *reell*. Das folgt unmittelbar aus dem Umstand, daß jede Lösung der reellen Wellengleichung (1) Lösung bleibt, wenn man zum konjugiert komplexen übergeht. Von den beiden Lösungen bei komplexer Wellenzahl *steigt* eine mit wachsendem x *exponentiell* an, die andere *fällt exponentiell* ab.

2. *Zweiter Schritt. Die Lösung des Eigenwertproblems.* Wir gehen zum einseitig begrenzten Kristall über. Die potentielle Energie sei

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } x < 0, \\ \sum_l V_l e^{\frac{2\pi i}{a}lx} & \text{für } x > 0. \end{cases} \quad (11)$$

Wir brechen also das periodische Potential des Kristalls in $x = 0$ einfach ab. Wir wollen dabei noch annehmen, daß das Abbrechen in einem Gitter-

punkt (Atom) oder in der Mitte zwischen zwei Gitterpunkten erfolgt. In beiden Fällen (Abbrechen an einer „Symmetriestelle“) wird nämlich

$$V_l = V_{-l} \text{ reell,} \quad (12)$$

was die Rechnungen vereinfacht. In Fig. 1 ist der Verlauf von $V(x)$ für den zweiten Fall angegeben.

Wir wollen die Wellengleichung (1) mit dem Potential (11) lösen. E sei negativ. Dann ist für $x < 0$

$$\psi = C \cdot e^{\sqrt{|E|}x}, \quad C = \text{const.} \quad (13)$$

die für unser Eigenwertproblem in Betracht kommende Lösung von (1).

1. Ist E ein für das Kristallinnere „erlaubter“ Energiewert, so hat (1) für $x > 0$ zwei Lösungen mit reeller Wellenzahl, die beide überall endlich sind. Durch Bildung eines geeigneten Linearaggregates läßt sich in $x = 0$ der stetige Anschluß von ψ und ψ' an die Funktion (13) immer erreichen. Da C in (13) noch verfügbar ist, genügt es, den stetigen Anschluß von ψ'/ψ zu verlangen.

2. Ist E dagegen „verboten“, so haben wir eine für $x \rightarrow \infty$ exponentiell ansteigende und eine exponentiell fallende Lösung, von denen nur die zweite als Eigenfunktion in Betracht kommt. Wir verlangen also, daß für unsere Lösung in (10)

$$q > 0 \quad (14)$$

ist. ψ ist somit auch für $x > 0$ durch die Randbedingung im Unendlichen eindeutig festgelegt, und die Erfüllung des stetigen Anschlusses von ψ'/ψ in $x = 0$ kann nur durch Variation von E erreicht werden. Die Zahl der Energiewerte E , für die ein stetiger Anschluß möglich ist und somit ein Oberflächenzustand existiert, läßt sich nicht ohne weiteres angeben. Wir werden später sehen, daß in einem „verbotenen Band“ gewöhnlich ein oder kein Oberflächenzustand liegt.

Näherung von freien Elektronen her. Einen guten Einblick in das Verhalten der Kristalleigenfunktionen bekommt man bekanntlich, wenn man die Elektronen als nahezu frei und das periodische Kristallpotential als Störung behandelt. In dieser Weise wollen wir jetzt vorgehen, um Näheres über die Oberflächenzustände und die Voraussetzungen für ihr Auftreten zu erfahren.

3. *Wellengleichung.* Wir werden zunächst wieder die Lösungen der Wellengleichung in dem den ganzen Raum erfüllenden Kristall untersuchen,

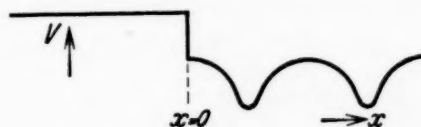


Fig. 1. Potentialverlauf am Kristallrande.

ohne an unser Eigenwertproblem zu denken. Doch wollen wir uns jetzt ausschließlich mit den Lösungen mit „komplexer Wellenzahl“ k befassen. Wir machen den Ansatz¹⁾

$$\psi = e^{-qx} \left(\alpha e^{i \frac{\pi l}{a} x} + \beta e^{-i \frac{\pi l}{a} x} \right) \quad l > 0. \quad (15)$$

Die Bedingung $l > 0$ ist, wenn wir von dem Sonderfall $l = 0$ absehen, keine Beschränkung der Allgemeinheit. Mit (15) gehen wir in die Wellengleichung (1) ein und erhalten, wenn wir nur die Koeffizienten von $e^{(-q \pm i \frac{\pi l}{a})x}$ ins Auge fassen, mit Rücksicht auf (5), (12):

$$\left\{ \begin{aligned} \left(-q + \frac{i \pi l}{a} \right)^2 + \kappa^2 (E - V_0) \alpha - \kappa^2 V_l \beta &= 0, \\ -\kappa^2 V_l \alpha + \left(-q - \frac{i \pi l}{a} \right)^2 + \kappa^2 (E - V_0) \beta &= 0. \end{aligned} \right. \quad (16)$$

Alle anderen Summenglieder auf der linken Seite von (1) rühren nur von jeweils einem Fourier-Koeffizienten der potentiellen Energie $V(x)$ her und werden, da wir $V(x)$ als Störung betrachten wollen, nicht beachtet. Damit α und β sich aus (16) berechnen lassen, muß die Determinante der Koeffizienten von α und β verschwinden. Das liefert die beiden Eigenwerte:

$$\kappa^2 E = \left(\frac{\pi l}{a} \right)^2 - q^2 + \kappa^2 V_0 \pm \sqrt{\kappa^4 V_l^2 - 4 \left(\frac{\pi l}{a} \right)^2 q^2}. \quad (17)$$

Diese Gleichung gibt den Zusammenhang von E mit l und q an. Halten wir l fest und setzen, wie es unserer Näherung entspricht, voraus:

$$\kappa^2 |V_l| \ll \left(\frac{\pi}{a} \right)^2, \quad (18)$$

so bestreicht E bei Variation von q den Bereich zwischen den beiden Werten:

$$E = \frac{1}{\kappa^2} \left(\frac{\pi l}{a} \right)^2 + V_0 \pm V_l. \quad (19)$$

Dieser Energiebereich ist gerade ein „verbotenes Energieband“²⁾. Beim Durchlaufen dieses Bandes geht q^2 von 0 über einen Maximalwert, der durch den Fourier-Koeffizienten des Potentials V_l bestimmt wird, zu Null zurück, und zwar bleibt wegen (18) immer

$$q^2 \ll \kappa^2 |V_l|. \quad (18a)$$

¹⁾ Vgl. A. Sommerfeld u. H. Bethe, Handb. d. Phys., Geiger-Scheel, Bd. XXIV/2, 2. Aufl. (im folgenden als H zitiert), S. 491 (29. 17). — ²⁾ Vgl. z. B. H, S. 390.

l unterscheidet die verschiedenen verbotenen Bänder. Im bisher ausgeschlossenen Falle $l = 0$ fällt die Aufspaltung in zwei Terme bei gegebenem q fort, wir haben einfach:

$$\kappa^2 E = \kappa^2 V_0 - q^2. \quad (20)$$

Für die Koeffizienten α und β ergibt sich, wenn man sie als konjugiert komplex und mit dem Betrage 1 annimmt, aus (16) mit Hilfe von (17):

$$\begin{aligned} \alpha &= e^{i\delta}, & \delta &= \frac{1}{2} \arcsin \frac{\frac{2\pi l}{a} q}{\kappa^2 V_l}. \\ \beta &= e^{-i\delta}, \end{aligned} \quad (21)$$

Hierdurch ist δ bis auf Vielfache von π festgelegt. Wir haben

$$\begin{aligned} \text{bei } V_l > 0 & \quad 0 < \delta < \frac{\pi}{2}, \\ \text{bei } V_l < 0 & \quad -\frac{\pi}{2} < \delta < 0. \end{aligned} \quad (\text{mod. } \pi) \quad q > 0. \quad (22)$$

Bei Vorzeichenumkehr von q kehrt auch δ sein Vorzeichen um.

Die Lösung (15) der Wellengleichung können wir jetzt einfach schreiben:

$$\psi \sim e^{-qx} \cos\left(\frac{\pi l}{a} x + \delta\right). \quad (23)$$

4. *Eigenwertproblem.* Wir gehen zum einseitig begrenzten Kristall über (vgl. Fig. 1). Der gesuchte Oberflächenzustand ist dann für $x < 0$ bzw. $x > 0$ durch (13) bzw. (23) (mit $q > 0$) gegeben. Die Bedingung des stetigen Anschlusses von ψ'/ψ in $x = 0$ ist:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\psi'}{\psi}\right)_a &= \left(\frac{\psi'}{\psi}\right)_i \\ (a = \text{außerhalb, } i = \text{innerhalb des Kristalls}) &\text{ also} \\ \kappa \sqrt{|E|} &= -q - \frac{\pi l}{a} \operatorname{tg} \delta. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Die rechte Seite von (24) durchläuft innerhalb eines „verbotenen Bandes“ alle Werte zwischen 0 einerseits und $-\infty$ oder ∞ andererseits, je nachdem ob $V_l > 0$ oder $V_l < 0$ ist. Da die linke Seite positiv ist, läßt sich (24) für

$$V_l < 0 \quad (25)$$

erfüllen. (25) ist somit die Bedingung für die Existenz eines Oberflächenzustandes im l ten verbotenen Band, solange wir die Elektronen als fast frei betrachten können. In Fig. 2 ist der Verlauf beider Seiten von (24) innerhalb eines verbotenen Bandes aufgetragen. $\kappa \sqrt{|E|}$ ist als praktisch

konstant angenommen. Als Abszissenmaßstab für $(\psi'/\psi)_i$ ist δ gewählt. $(\psi'/\psi)_i$ ist wegen (18a), (18) im wesentlichen die Tangenskurve.

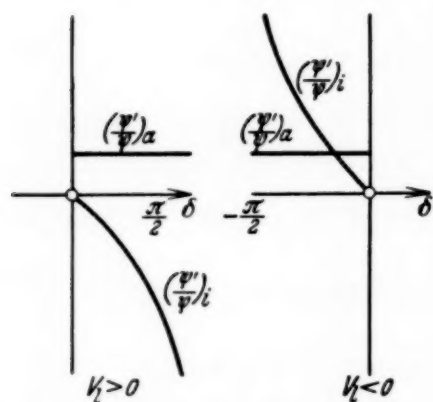


Fig. 2. Stetigkeit von ψ'/ψ am Kristallrande [zu Gleichung (24)]. ψ = Oberflächenzustand. Ordinaten: ψ'/ψ außerhalb und innerhalb des Kristalls, $(\psi'/\psi)_a$ und $(\psi'/\psi)_i$. Abszisse: Parameter δ .

Was läßt sich über das Vorzeichen der V_l sagen? Nach (11), (12) und Fourier ist:

$$V_l = \frac{1}{a} \int_0^a V(x) e^{-\frac{2\pi i}{a} l x} dx$$

$$= \frac{1}{a} \int_0^a V(x) \cos \frac{2\pi l}{a} x dx. \quad (26)$$

Wir können annehmen, daß die Minima von $V(x)$ in der Umgebung der Atomkerne schärfer ausgeprägt sind als die Maxima zwischen den Kernen. Wegen der Oszillationen des Kosinus wird das breite Maximum im allgemeinen herausgemittelt werden und das schmale Minimum den Ausschlag geben. Brechen wir das Metall in der Mitte zwischen zwei Atomkernen ab, legen also $x = 0$ ins Maximum von $V(x)$, wie es in Fig. 1 gezeichnet ist, so ist der Kosinus im ausschlaggebenden Punkte $x = a/2$ gleich $(-1)^l$; wir haben einen dauernden Vorzeichenwechsel von V_l mit wachsendem l . Das würde heißen: jedes zweite verbotene Band besitzt einen Oberflächenzustand.

Brechen wir den Kristall im Minimum von $V(x)$ ab, was uns allerdings weniger den wirklichen Verhältnissen zu entsprechen scheint, so bekommen die ausschlaggebenden Minima die Koordinaten $x = 0$ und $x = a \cdot \cos \frac{2\pi l}{a} x$ ist in diesen Punkten immer $+1$, und wir haben nach (26) $V_l < 0$, da natürlich überall $V(x) < 0$ ist. Wir erwähnen noch, daß für $l = 0$ (24) auch gilt, sich aber nie befriedigen läßt. Unterhalb des tiefsten erlaubten Bandes liegen also keine Oberflächenzustände.

Tamm (a. a. O.) hat die Bedingungen für das Auftreten von Oberflächenzuständen beim Kronigschen Potential untersucht, worauf wir schon am Anfang der Arbeit hinwiesen. Führt man dort [Gleichung (18)] den Grenzübergang zu „fast freien“ Elektronen aus ($p \rightarrow 0$ in der Bezeichnungsweise von Tamm), so ergibt sich die Unmöglichkeit von Oberflächenzuständen, entsprechend der Tatsache, daß beim Kronigschen Potential alle V_l ($l \neq 0$) positiv sind und unsere Gleichung (25) daher nicht erfüllbar ist.

Ebenso wie die Näherung von freien Elektronen her läßt sich auch eine Näherung von gebundenen Elektronen her durchführen. Dabei ergibt sich jedoch die Größe $(\psi'/\psi)_i$ [vgl. (24)] immer als negativ, so daß ein Anschluß von ψ_i an ψ_a in diesem Grenzfalle nicht möglich ist. Wir wollen auf diese Rechnungen nicht im einzelnen eingehen und den Paragraphen mit einer Gegenüberstellung der Ergebnisse beider Näherungen abschließen.

Bei „nahezu gebundenen Elektronen“, d. h. nahezu getrennten Atomen, ist für das negative Vorzeichen von ψ'/ψ im Kristall der exponentielle Abfall von ψ verantwortlich. q ist groß. Die spezielle Form der Atomeigenfunktion ψ_0 spielt keine Rolle. Bei „nahezu freien“ Elektronen hingegen ist der exponentielle Abfall von ψ unwesentlich, die verbotenen Bänder sind schmal, q bleibt klein. Wegen des Wellencharakters der Eigenfunktionen des freien Elektrons sind beide Vorzeichen von ψ'/ψ etwa gleich wahrscheinlich. Da für den Anschluß von ψ an die Lösung im Vakuum ein negatives Vorzeichen von ψ'/ψ erforderlich ist, können demnach nur in den oberen verbotenen Bändern, wo die Elektronen nahezu frei sind, Oberflächenzustände vorkommen.

5. Abzählung der Elektronenzustände im Kristall. Die Zahl der Elektronenzustände eines Kristalls ist bekanntlich gleich der Zahl der Zustände, die allen Atomen des Kristalls zusammen zukommen, wenn wir uns diese isoliert denken. Das ist klar; denn wir können uns ja den Kristall durch allmähliche Annäherung zunächst weit getrennter Atome entstanden denken (Näherung von gebundenen Elektronen her), wobei sich die Anzahl der Zustände nicht ändert. Beim unendlich ausgedehnten Kristall entspricht jedem Niveau des isoliert gedachten Atoms ein erlaubtes Energieband. Im einzelnen Energieband haben wir *einen* Zustand pro Atom. Hiermit ist aber die Zahl aller *möglichen* Zustände bereits erschöpft, und die Existenz von Oberflächenzuständen scheint somit grundsätzlichen Bedenken ausgesetzt zu sein. Bei genauerem Zusehen zeigt sich jedoch, daß beim Übergang vom unbegrenzten zum begrenzten Kristall gleichzeitig mit dem Auftreten von Oberflächenzuständen Zustände der erlaubten Bänder ausfallen. Das soll im folgenden am Beispiel „nahezu freier“ Elektronen durch Abzählung der Zustände eines erlaubten Bandes gezeigt werden.

Wir betrachten einen eindimensionalen beiderseitig begrenzten Kristall. Er enthalte $2n$ Atome, eine gerade Anzahl, da n ganz sein soll. Brechen wir den Kristall in der Mitte zwischen zwei Gitteratomen, also an Stellen maximaler potentieller Energie, ab (vgl. Fig. 1), so ist die Länge des Kristalls $2na$.

Größenordnungsmäßig soll gelten: (18) (nahezu freie Elektronen) und $n \gg 1$, je eine Annahme über *Art* und *Größe* des Kristalls. Wir wollen den Kristall so groß wählen, daß bei gegebener Kristallart ein Oberflächenzustand eines Kristallrandes bis zum anderen Rande vollkommen abgeklungen ist. Dann muß die zweite Annahme schärfer erfüllt sein als die erste. Beide fassen wir zusammen zu

$$1 \ll \frac{\left(\frac{\pi}{a}\right)^2}{\kappa^2 |V_l|} \ll n. \quad (27)$$

Wir legen $x = 0$ in die Mitte des Kristalls. Dann werden die Eigenfunktionen aus Symmetriegründen gerade oder ungerade Funktionen sein. Es gilt also für jede Eigenfunktion $\psi(x)$ eine der beiden Bedingungen:

$$\begin{aligned} \text{a) } & \psi'(0) = 0, \\ \text{b) } & \psi(0) = 0. \end{aligned} \quad (28)$$

Wir können uns bei unserem Eigenwertproblem auf die Betrachtung des Gebietes $x > 0$ beschränken, wenn wir (28) als Randbedingung für $x = 0$ benutzen.

Wir betrachten die Wellengleichung im Kristallinnern ($0 < x < na$) für den Sonderfall, daß die Energie E innerhalb eines erlaubten Bandes und zwar im Randgebiet des Bandes liegt. Für die Lösung der Wellengleichung machen wir den Ansatz¹⁾

$$\psi_1 = e^{iqx} \left(\alpha e^{\frac{i\pi l}{a}x} + \beta e^{-\frac{i\pi l}{a}x} \right), \quad (29)$$

wobei q und l positiv reell sind. Außerdem gelte

$$q \ll \frac{\pi}{a}. \quad (30)$$

Die zu ψ gehörige Wellenzahl ist dann $k = q + \frac{\pi l}{a}$ oder $k = q - \frac{\pi l}{a}$.

(29) unterscheidet sich von (15) nur dadurch, daß $-q$ durch iq ersetzt ist. Nehmen wir dieselbe Änderung auch in den folgenden Gleichungen von 3 vor, so können wir den Hauptteil der Störungsrechnung übernehmen. Die erste Gleichung (16) lautet dann:

$$\left\{ -\left(q + \frac{\pi l}{a}\right)^2 + \kappa^2 (E - V_0) \right\} \alpha - \kappa^2 V_l \beta = 0 \quad (31)$$

und (17):

$$\kappa^2 E = \left(\frac{\pi l}{a}\right)^2 + q^2 + \kappa^2 V_0 \pm \sqrt{\kappa^4 V_l^2 + 4\left(\frac{\pi l}{a}\right)^2 q^2}. \quad (32)$$

¹⁾ Vgl. H (11. 12).

Die Energiewerte (32) liegen alle in der Nähe eines verbotenen Bandes. Zu jedem q erhalten wir je einen Term beiderseits des verbotenen Bandes, einen „oberen“ und einen „unteren“ Term. Nach dem Vorzeichen von V_l und danach, ob es sich um einen „oberen“ oder „unteren“ Term handelt, unterscheiden wir im ganzen vier Fälle. Für jeden dieser Fälle berechnen wir aus (31), (32) α und β . Die Normierung legen wir willkürlich durch

$$\alpha^2 + \beta^2 = 1 \quad (33)$$

fest.

Es ergibt sich:

$$\left. \begin{array}{l} \text{I. } V_l > 0, \text{ oberer Term} \\ \alpha = \sqrt{\frac{1+\gamma}{2}}, \quad \beta = \sqrt{\frac{1-\gamma}{2}}, \\ \text{II. } V_l > 0, \text{ unterer Term} \\ \alpha = -\sqrt{\frac{1-\gamma}{2}}, \quad \beta = \sqrt{\frac{1+\gamma}{2}}, \\ \text{III. } V_l < 0, \text{ oberer Term } ^1) \\ \alpha = -\sqrt{\frac{1+\gamma}{2}}, \quad \beta = \sqrt{\frac{1-\gamma}{2}}, \\ \text{IV. } V_l < 0, \text{ unterer Term} \\ \alpha = \sqrt{\frac{1-\gamma}{2}}, \quad \beta = \sqrt{\frac{1+\gamma}{2}} \end{array} \right\} \quad (34)$$

mit

$$\gamma = \frac{2 \cdot \frac{\pi l}{a} \cdot q}{\sqrt{\kappa^4 V^2 + 4 \left(\frac{\pi l}{a}\right)^2 q^2}}. \quad (35)$$

Zur selben Energie wie ψ_1 gehört

$$\psi_2 = \psi_1^* = e^{-iqx} \left(\alpha e^{-\frac{i\pi l}{a}x} + \beta e^{\frac{i\pi l}{a}x} \right). \quad (36)$$

Für das Vakuum, $x > na$, können wir die Eigenfunktion sofort angeben:

$$\psi = e^{-\kappa \sqrt{|E|} x}, \quad \frac{\psi'}{\psi} = -\kappa \sqrt{|E|}. \quad (37)$$

Zu einem E gibt es *nur eine* Eigenfunktion, und diese muß daher auch im Innern des Kristalls reell sein.

¹⁾ Die Fälle III und IV stimmen mit H (11. 14) überein.

Aus ψ_1 und ψ_2 läßt sich die allgemeinste reelle Lösung der Wellengleichung im Kristallinnern aufbauen:

$$\begin{aligned}\psi &= \frac{1}{2} (e^{i\delta} \psi_1 + e^{-i\delta} \psi_2) \\ &= \alpha \cos \left[\left(\frac{\pi l}{a} + q \right) x + \delta \right] + \beta \cos \left[\left(\frac{\pi l}{a} - q \right) x - \delta \right].\end{aligned}\quad (38)$$

Im Ausdruck (38) für ψ treten noch zwei Parameter auf, die wir durch zwei Randbedingungen festzulegen haben. Die beiden Parameter sind q und δ oder mit Rücksicht auf (32) E und δ , die Energie und eine Phasenkonstante. α und β hängen über (34), (35) mit q bzw. E zusammen.

Die erste Randbedingung, Gleichung (28), liefert:

$$\begin{aligned}\text{a) } \delta &= 0 \pmod{\pi} & \psi &= \alpha \cos \left(\frac{\pi l}{a} + q \right) x + \beta \cos \left(\frac{\pi l}{a} - q \right) x, \\ \text{b) } \delta &= \frac{\pi}{2} \pmod{\pi} & \psi &= -\alpha \sin \left(\frac{\pi l}{a} + q \right) x + \beta \sin \left(\frac{\pi l}{a} - q \right) x.\end{aligned}\quad (39)$$

Hieraus ergibt sich

$$\psi(na) = \begin{cases} \text{a) } (\alpha + \beta) (-1)^n \cos qna, \\ \text{b) } -(\alpha + \beta) (-1)^n \sin qna \end{cases} \quad (40)$$

und

$$\psi'(na) = \begin{cases} \text{a) } -(\alpha - \beta) \frac{\pi l}{a} (-1)^n \sin qna, \\ \text{b) } -(\alpha - \beta) \frac{\pi l}{a} (-1)^n \cos qna. \end{cases} \quad (41)$$

In (41) haben wir gemäß (30) q gegen $\pi l/a$ vernachlässigt.

Die zweite Randbedingung „stetiger Anschluß von ψ'/ψ in $x = na$ “ liefert nach (39), (40) und (41) zur Bestimmung von q bzw. E :

$$\begin{aligned}\text{a) } & -\frac{\alpha - \beta}{\alpha + \beta} \cdot \frac{\pi l}{a} \cdot \operatorname{tg} qna, \\ \text{b) } & \frac{\alpha - \beta}{\alpha + \beta} \cdot \frac{\pi l}{a} \cdot \operatorname{ctg} qna\end{aligned} \left\} = -\kappa \sqrt{|E|}.\quad (42)$$

Wir untersuchen die Abhängigkeit des Bruches $B = \frac{\alpha - \beta}{\alpha + \beta}$ von q in den vier Fällen (34) und haben

$$\begin{aligned}\text{für } q &\ll \frac{\kappa^2 |V_l|}{\frac{\pi l}{a}} & \text{I. } B &\sim \frac{\gamma}{2} \\ & & \text{II. } B &\sim -\frac{2}{\gamma} \\ \gamma &\sim \frac{2 \pi l}{\kappa^2 |V_l|} \cdot q \ll 1 & \text{III. } B &\sim \frac{2}{\gamma} \\ & & \text{IV. } B &\sim -\frac{\gamma}{2}\end{aligned}\quad (43)$$

und für

$$q \gg \frac{\kappa^2 |V_l|}{\pi l} \cdot \gamma \sim 1$$

$$\begin{array}{ll} \text{I. } B \sim 1, & \text{II. } B \sim -1, \\ \text{III. } B \sim 1, & \text{IV. } B \sim -1. \end{array} \quad (44)$$

In den Fig. 3a und b sind beide Seiten (42) als Funktionen von q für die acht verschiedenen Fälle (a, b; I bis IV) aufgetragen. Die rechte Seite von (42) ist die Parallele zur q -Achse $-\kappa \sqrt{|E|}$. Für nicht zu kleine q liefert die linke Seite, abgesehen vom Vorzeichen und von einem konstanten



Fig. 3. Stetigkeit von ψ'/ψ am Kristallrande [zu Gleichung (42)]. ψ = gewöhnlicher Elektronenzustand, kein Oberflächenzustand. Ordinaten: ψ'/ψ außerhalb (die Horizontalen) und innerhalb (die gekrümmten Kurven) des Kristalls. Abszisse: q , läuft in der Figur von 0 bis π/na .

Faktor, im Falle a eine Tangenskurve und im Falle b eine Kotangenskurve. In jedem Intervall $\Delta q = \pi/na$ erfolgt ein Schnitt der Kurve mit der Geraden $-\kappa \sqrt{|E|}$. Im ganzen Energieband von der Breite $\Delta q = \pi a$ haben wir also n mögliche Werte für q , d. h. das Band besitzt n gerade Eigenfunktionen (Fall a) und n ungerade (Fall b). Die Gesamtzahl der Zustände $2n$ ist gleich der Zahl der Atome des Kristalls. Für kleine q ist die Tangens- (bzw. Kotangens-) Kurve in Fig. 3 deformiert, und zwar derart, daß in den beiden Fällen a III und b IV im Intervall $0 < q < \frac{\pi}{an}$ der Wert $-\kappa \sqrt{|E|}$ nicht angenommen wird. Man beachte, daß n sehr groß ist, also q im angegebenen Intervall sehr klein.

Auf diese Weise fallen zwei Eigenfunktionen aus, und zwar eine gerade am oberen Rand und eine ungerade am unteren. Voraussetzung hierfür ist, daß Fall III oder IV wirklich vorliegt, d. h. $V_l < 0$ ist. Das ist aber gerade die Bedingung für das Auftreten von Oberflächenzuständen [vgl. (25)]. An die Stelle der beiden ausgefallenen Zustände treten zwei Oberflächenzustände, an jeder der beiden Oberflächen ($x = \pm na$) einer. In entsprechender Weise ließe sich der Fall einer ungeraden Anzahl von Atomen im Kristall behandeln.

Läßt man einen Kristall durch allmähliches Zusammenrücken anfangs weit getrennter Atome entstehen, so „tritt“ jeder Oberflächenzustand bei einer gewissen Annäherung der Atome aus einem erlaubten Bande „heraus“.

II. Der dreidimensionale Fall.

Wir kommen zur Behandlung des dreidimensionalen Kristalls. Dabei wollen wir uns auf den Fall des kubischen Gitters beschränken. Wir gehen wie im eindimensionalen Falle in zwei Schritten vor.

6. *Erster Schritt. Die Lösungen der Wellengleichung.* Im Kristallinnern sei die potentielle Energie des Elektrons die periodische Funktion $V(\mathbf{r})$, die in allen drei Achsenrichtungen die Periode a besitze. Dann lautet die Schrödinger-Gleichung:

$$\Delta \psi + \kappa^2 (E - V(\mathbf{r})) \psi = 0 \quad \kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2}. \quad (45)$$

Wir fragen nach den Lösungen dieser Differentialgleichung. Es liegt nahe, in Analogie zu I. die Lösung ψ in der Form anzusetzen:

$$\psi = e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \cdot u(\mathbf{r}), \quad (46)$$

wobei \mathbf{k} eine vektorielle „Wellenzahl“ mit den komplexen Komponenten k_x, k_y, k_z sei und $u(\mathbf{r})$ dieselbe Periodizität wie $V(\mathbf{r})$ besitze. Die bekannten Eigenfunktionen der Metallelektronen sind dann ein Sonderfall von (46): k_x, k_y, k_z sind reell.

Wir übertragen nun die Rechnungen von I. auf den dreidimensionalen Fall, um zu einem Zusammenhang zwischen E und \mathbf{k} zu gelangen. Die Rechnungen verlaufen ähnlich wie im eindimensionalen Fall. Wir geben sie hauptsächlich deswegen an, weil wir aus ihnen einen Einblick in die Mannigfaltigkeit und Systematik der Lösungen von (45) gewinnen können.

Wir entwickeln V und u nach Fourier:

$$\left. \begin{aligned} V &= \sum_{\mathbf{n}} V_{\mathbf{n}} e^{\frac{2\pi i}{a}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{r})}, \\ u &= \sum_{\mathbf{n}} a_{\mathbf{n}} e^{\frac{2\pi i}{a}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{r})}. \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

\mathbf{n} ist die vektorielle Zusammenfassung des Tripels ganzer Zahlen l, m, n . Einführen des Ansatzes (46) in (45) und Nullsetzen der einzelnen Fourier-Koeffizienten der linken Seite liefert das Gleichungssystem:

$$\left[-\left(\mathbf{k} + \frac{2\pi}{a}\mathbf{n}\right)^2 + \kappa^2 (E - V_{000}) \right] a_{\mathbf{n}} - \kappa^2 \sum_{\mathbf{n}' \neq \mathbf{n}} V_{-\mathbf{n}'} a_{\mathbf{n}'} = 0. \quad (48)$$

Um aus (48) die a_n berechnen zu können, muß die Determinante der Koeffizienten der a_n verschwinden. Das ergibt die gewünschte Beziehung zwischen E und \mathfrak{f} . Die Koeffizienten $D_{n'n''}$ der Determinante sind

$$D_{n'n'} = -\left(\mathfrak{f} + \frac{2\pi}{a} n'\right)^2 + \kappa^2 (E - V_{000})$$

und

$$D_{n'n''} = -\kappa^2 V_{n'-n''} \quad \text{für } n' \neq n''.$$

Es sei Ω (vgl. S. 719) die Zahl der Werte, die die einzelne Komponente von n durchläuft. Dann kann n selbst Ω^3 verschiedene Werte annehmen, und die Determinante ist Ω^3 -reihig. Da k_x , k_y und k_z in den Diagonalelementen quadratisch auftreten, ist die Determinante vom Grade $2\Omega^3$ in k_x , k_y und k_z . Geben wir also E , k_x und k_y vor, so liefert unsere Beziehung zwischen E und \mathfrak{f} $2\Omega^3$ Werte für k_z . Unter diesen gibt es Gruppen von je Ω Werten k_z , die sich untereinander nur um Vielfache von $2\pi/a$ unterscheiden und alle zur selben Lösung ψ führen. Das läßt sich in analoger Weise sehen wie in 1. Wir erhalten demnach im ganzen nur $2\Omega^2$ verschiedene Lösungen ψ .

Als Beispiel betrachten wir die Wellengleichung des freien Elektrons. In (45) haben wir dann $V(\mathbf{r}) = 0$ zu setzen, und (46) können wir spezialisieren zu

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i(\mathfrak{f}\mathbf{r})} \cdot e^{\frac{2\pi i}{a}(\mathbf{n}, \mathbf{r})} \quad (49)$$

$$\mathbf{n} = (l, m, n).$$

Die Beziehung zwischen E und \mathfrak{f} lautet jetzt:

$$\kappa^2 E = \left(\mathfrak{f} + \frac{2\pi}{a} n\right)^2 = \left(k_x + \frac{2\pi}{a} l\right)^2 + \left(k_y + \frac{2\pi}{a} m\right)^2 + \left(k_z + \frac{2\pi}{a} n\right)^2. \quad (50)$$

Wir nehmen wieder an, von einer Lösung (49) seien uns E , k_x und k_y bekannt. Dann können wir aus (50) die möglichen Werte von k_z entnehmen:

$$k_z + \frac{2\pi}{a} n = \left(\kappa^2 E - \left(k_x + \frac{2\pi}{a} l\right)^2 - \left(k_y + \frac{2\pi}{a} m\right)^2\right)^{1/2}. \quad (51)$$

Es ergeben sich $2\Omega^3$ Werte für k_z ; denn l , m , n können je Ω Werte annehmen, und die Potenz mit dem Exponenten $\frac{1}{2}$ ist zweideutig. In (61) kommt k_z in der Verbindung $k_z + 2\pi n/a$ vor. Dieser Ausdruck kann nur $2\Omega^2$ verschiedene Werte annehmen, da er nach (51) nur von l und m abhängt und nicht von n . Es gibt daher $2\Omega^2$ verschiedene Lösungen ψ zu vorgegebenem E , k_x und k_y . Wir haben unser allgemeines Ergebnis in einem Sonderfalle bestätigt.

Allgemein bemerken wir noch: Ist k_z einer der möglichen Werte, die zu E , k_x , k_y gehören, so gehört aus Symmetriegründen auch $-k_z$ dazu. Ist k_z im besonderen reell, so haben die beiden zu k_z und $-k_z$ gehörenden Lösungen den Charakter zweier längs der z -Achse fortschreitender Wellen mit entgegengesetzter Fortschrittrichtung. Ist k_z wesentlich komplex, so steigt eine der beiden Lösungen in Richtung der z -Achse exponentiell an, die andere fällt exponentiell ab.

Die eben durchgeführten Überlegungen mögen auf den ersten Blick etwas unnötig umständlich erscheinen. Vor allem mag es stören, daß die drei Wellenzahlkomponenten nicht gleichwertig behandelt werden. Gerade das wird sich aber als nützliche Vorbereitung für das folgende erweisen.

7. *Zweiter Schritt. Die Lösung des Eigenwertproblems.* Wir betrachten jetzt den einseitig begrenzten Kristall. Die x - y -Ebene sei Kristalloberfläche. Für $z > 0$ herrsche das Metallpotential $V(\mathbf{r})$, für $z < 0$ sei das Potential Null. Hierdurch ist die Differentialgleichung unseres Problems festgelegt. Als Randbedingungen haben wir einmal Stetigkeit von ψ und $\partial\psi/\partial z$ in der Ebene $z = 0$ zu verlangen und außerdem Endlichkeit von ψ im ganzen Raum. Da wir uns von vornherein auf Oberflächenzustände beschränken wollen, fordern wir noch

$$\psi \rightarrow 0 \text{ für } z \rightarrow \infty \text{ und } z \rightarrow -\infty.$$

Zum Aufbau der Eigenfunktion kommen für $z > 0$ und $z < 0$ wegen der geforderten Endlichkeit nur Lösungen der Wellengleichung mit reellem k_x und k_y in Betracht, und zwar wollen wir nur solche Lösungen verwenden, die zu einem festen Wertepaar k_x , k_y gehören (und natürlich zur selben Energie E).

1. $z > 0$. Im Kristallinnern gibt es $2\Omega^2$ solche Lösungen. Wir wollen noch annehmen, daß keiner der zugehörigen k_z -Werte reell sei. Das Wertetripel E , k_x , k_y soll also so gewählt sein, daß es keinen „gewöhnlichen“ Elektronenzustand mit den Wellenzahlkomponenten k_x , k_y und der Energie E gibt. Dann haben wir Ω^2 in der z -Richtung exponentiell ansteigende und Ω^2 exponentiell fallende Lösungen. Nur die letzteren genügen der Randbedingung für $z \rightarrow +\infty$. Wir bezeichnen sie mit $\psi_{\lambda\mu}(x, y, z)$, wobei die Indizes λ und μ zur Unterscheidung der Ω^2 Lösungen dienen sollen und jeder Ω verschiedene Werte, nämlich alle ganzen Zahlen, durchlaufen soll. Wir entwickeln $\psi_{\lambda\mu}$ bezüglich der Koordinaten x und y nach Fourier:

$$\psi_{\lambda\mu}(x, y, z) = \sum_l \sum_m v_{lm}^{\lambda\mu}(z) e^{i \left[\left(k_x + \frac{2\pi l}{a} \right) x + \left(k_y + \frac{2\pi m}{a} \right) y \right]}. \quad (52)$$

2. $z < 0$. Das Vakuum können wir mathematisch als — allerdings trivialen — Sonderfall eines Kristallgitters auffassen. Wir haben also ganz entsprechende Verhältnisse wie für $z > 0$. Da unser Elektron an das Metall gebunden sein soll, setzen wir $E < 0$ voraus. Dann kann es keine ebenen Wellen als Lösungen geben und die unter 1. gemachte Voraussetzung, daß bei reell vorgegebenem k_x und k_y kein zugehöriges k_z reell ist, ist von selbst erfüllt. Wir wählen jetzt die Ω^2 Lösungen aus, die mit wachsendem z ansteigen und für $z \rightarrow -\infty$ gegen 0 gehen. Sie seien $\varphi_{lm}(x, y, z)$. Die Indizes dienen wieder zur Unterscheidung der verschiedenen Lösungen. $\varphi_{lm}(x, y, z)$ kann ich schreiben:

$$\varphi_{lm}(x, y, z) = w_{lm}(z) e^{i \left[\left(k_x + \frac{2\pi l}{a} \right) x + \left(k_y + \frac{2\pi m}{a} \right) y \right]}. \quad (53)$$

Es sind die Lösungen (49) mit (51), bei denen $i(k_z + 2\pi n/a)$ positiv reell ist. $w_{lm}(z)$ ist also eine mit z wachsende Exponentialfunktion mit reellem Exponenten.

Wir bauen nun unsere gesuchte Eigenfunktion, die wir ψ für $z > 0$ und φ für $z < 0$ nennen, aus den $\psi_{\lambda\mu}$ bzw. φ_{lm} auf:

$$\left. \begin{aligned} \psi(x, y, z) &= \sum_{\lambda} \sum_{\mu} a_{\lambda\mu} \cdot \psi_{\lambda\mu}(x, y, z) \\ \varphi(x, y, z) &= \sum_l \sum_m b_{lm} \cdot \varphi_{lm}(x, y, z). \end{aligned} \right\} \quad (54)$$

Die einzigen Randbedingungen, die wir noch erfüllen müssen, lauten:

$$\left. \begin{aligned} \psi(x, y, 0) &= \varphi(x, y, 0), \\ \frac{\partial}{\partial z} \psi(x, y, z) \Big|_{z=0} &= \frac{\partial}{\partial z} \varphi(x, y, z) \Big|_{z=0}. \end{aligned} \right\} \quad (55)$$

Verwenden wir die Gleichungen (54), (52) und (53), so wird aus (55)

$$\begin{aligned} & \sum_{\lambda\mu} a_{\lambda\mu} \sum_{lm} v_{lm}^{\lambda\mu}(0) e^{i \left[\left(k_x + \frac{2\pi l}{a} \right) x + \left(k_y + \frac{2\pi m}{a} \right) y \right]} \\ &= \sum_{lm} b_{lm} w_{lm}(0) e^{i \left[\left(k_x + \frac{2\pi l}{a} \right) x + \left(k_y + \frac{2\pi m}{a} \right) y \right]} \end{aligned} \quad (56)$$

und eine zweite Gleichung, in der statt $v(0)$ und $w(0)$ die Ableitungen $v'(0)$ und $w'(0)$ stehen. Gleichsetzung der Fourier-Koeffizienten auf beiden Seiten der zwei Gleichungen liefert, wenn wir statt $v(0)$ einfach v usw. schreiben:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{\lambda\mu} a_{\lambda\mu} v_{lm}^{\lambda\mu} &= b_{lm} w_{lm}, \\ \sum_{\lambda\mu} a_{\lambda\mu} v_{lm}^{\lambda\mu'} &= b_{lm} w_{lm}'. \end{aligned} \right\} \quad (57)$$

Multiplikation der oberen Gleichung mit w'_{lm} , der unteren mit w_{lm} und Subtraktion gibt:

$$\sum_{\lambda \mu} a_{\lambda \mu} (v_{lm}^{\lambda \mu} w'_{lm} - v_{lm}^{\lambda \mu'} w_{lm}) = 0. \quad (58)$$

Schreiben wir statt dessen unter Einführung einer neuen Abkürzung

$$\sum_{\mu} a_{\lambda \mu} A_{lm}^{\lambda \mu} = 0, \quad (59)$$

so haben wir das Verschwinden der Ω^2 -reihigen Determinante $|A_{lm}^{\lambda \mu}|$ zu verlangen, damit sich die $a_{\lambda \mu}$ berechnen lassen:

$$|A_{lm}^{\lambda \mu}| = 0. \quad (60)$$

Sind die $a_{\lambda \mu}$ bekannt, so können wir die b_{lm} aus einer der Gleichungen (57) entnehmen.

Die Funktionen $v_{lm}^{\lambda \mu}(z)$ und $w_{lm}(z)$, damit auch $v_{lm}^{\lambda \mu}(0)$, $v_{lm}^{\lambda \mu'}(0)$, $w_{lm}(0)$ und $w'_{lm}(0)$, und schließlich $A_{lm}^{\lambda \mu}$ hängen von den vorgegebenen Größen k_x , k_y und E ab. Wir können (60) als Bestimmungsgleichung für E auffassen, und erhalten so bei festgehaltenem k_x , k_y ein diskretes Eigenwertspektrum.

Wir nennen das Spektrum *aller* Terme bei festgehaltenem k_x , k_y ein *Teilspektrum* und können dann sagen, daß ein *Teilspektrum* dasselbe Bild bietet wie das Eigenwertspektrum beim *eindimensionalen Kristall*: Abwechselnd erlaubte und verbotene Bänder, innerhalb der verbotenen Bänder können diskrete Oberflächenterme auftreten (hierzu Fig. 4). Daß beim

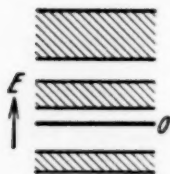


Fig. 4. Energiespektrum der Metallelektronen, und zwar entweder a) Gesamtspektrum im eindimensionalen oder b) Teilspektrum im dreidimensionalen Falle. Schraffiert = erlaubte Bänder, O = Oberflächenzustand.

Teilspektrum Oberflächenterme nicht in erlaubten Bändern vorkommen können, geht daraus hervor, daß wir unter 1. ausdrücklich die Annahme benutzt haben, daß keiner der möglichen k_z -Werte reell ist. Halten wir k_x , k_y nicht mehr fest, betrachten also das gesamte Energiespektrum, so können zum gleichen E gewöhnliche Zustände und Oberflächenzustände gehören. Auch wird das Spektrum der Oberflächenterme nicht mehr diskret sein, sondern aus kontinuierlichen Bereichen bestehen, da k_x und k_y kontinuierlich variiert werden

können. Während bei den gewöhnlichen Elektroneneigenfunktionen im Metall alle drei Wellenzahlkomponenten unabhängige, kontinuierlich veränderliche Parameter sind, haben wir bei den Oberflächeneigenfunktionen nur noch zwei solche Parameter. Hierdurch ist die Mannigfaltigkeit beider Arten von Zuständen gekennzeichnet.

Im folgenden wollen wir die beiden Arten von Zuständen als Oberflächenwellen (abgekürzt „OW.“) und Raumwellen („RW.“) bezeichnen. Eine OW. ist im Kristallinnern nach (54) und (46) aus Funktionen der Form

$$e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \cdot u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (61)$$

aufgebaut. Alle vorkommenden \mathbf{k} haben das gleiche reelle k_x und k_y , aber verschiedenes komplexes k_z . Bei den Rechnungen des folgenden Abschnitts III werden wir aus Gründen der Einfachheit jede OW. durch einen einzigen ihrer Bestandteile (61) ersetzen.

III. Elektrische Leitfähigkeit der Oberflächenwellen.

Als Anwendung der bisherigen Betrachtungen soll der Einfluß der OW. auf die elektrische Leitfähigkeit untersucht werden. Es wird sich dabei herausstellen, daß der Einfluß unbedeutend ist. Die Rechnungen bieten in der Methode nichts Neues gegenüber den entsprechenden Rechnungen für die RW.¹⁾ Wir werden aber aus ihnen gewisse Einblicke in das Verhalten der Oberflächenelektronen, insbesondere ihre Wechselwirkung mit dem Metallgitter, gewinnen, die gegebenenfalls für andere Fragen der Metalltheorie von Nutzen sein können. Auf die enge Analogie unserer Rechnungen zu denen von Bloch werden wir im folgenden nur gelegentlich hinweisen.

8. Größenordnungsmäßige Verhältnisse. Die analytische Form der vereinfachten (vgl. das Ende von 7.) OW. im Kristallinnern schreiben wir, indem wir $k_z = \lambda + i\mu$ setzen:

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i(k_x x + k_y y + \lambda z) - \mu z} u(\mathbf{r}), \quad (62)$$

λ und μ sollen reell sein, μ außerdem positiv. k_x und k_y sind ausschlaggebend für den Strom der OW. längs der Metalloberfläche, μ für den Abfall der Ladungsdichte nach innen, also für die Zahl der Atomschichten, die von der OW. durchsetzt werden. Wir fragen nach der Größenordnung von k_x , k_y und μ . Als geeigneten Vergleichsmaßstab von der Dimension einer Wellenzahl verwenden wir π/a , wobei a die Gitterkonstante ist. Der Wertebereich, den k_x und k_y bestreichen, ist größenordnungsmäßig direkt durch die Größenverhältnisse des Kristallgitters bestimmt. Nehmen wir k_x und k_y z. B. als „reduzierte“ Ausbreitungsvektoren an, so bewegen sie sich zwischen $-\pi/a$ und π/a . Für ihre Größenordnung folgt also:

$$k_x, k_y \sim \frac{\pi}{a}. \quad (63)$$

¹⁾ F. Bloch, a. a. O.; H, § 34, 35 u. 37.

Wir kommen zur Größe μ . $\mu \gg \pi/a$ würde bedeuten, daß die OW. nach dem Metallinnern rasch abfällt und nur einen kleinen Bruchteil einer Atom-schicht durchsetzt. Das Vorzeichen der partiellen Ableitung $\partial \psi / \partial z$ am Metallrande wäre dann allein durch den starken exponentiellen Abfall $e^{-\mu z}$, demgegenüber die periodischen Schwankungen von $e^{i\lambda z} \cdot u(\mathbf{r})$ nicht ins Gewicht fallen, bestimmt und daher negativ. Somit wäre ein Auftreten von OW. nicht möglich, wie man unmittelbar einsieht, wenn man sich die Form der OW. im Vakuum vor Augen hält. Der stetige Anschluß läßt sich nicht erreichen (vgl. auch den letzten Absatz von 4.). Die Möglichkeit $\mu \gg \pi/a$ scheidet also aus. Die andere Möglichkeit $\mu \ll \pi/a$ würde bedeuten, daß die OW. sehr viele Atom-schichten umfaßt. Die Stärke des Abfalls ist, wie man z. B. aus 3. sieht, durch die Größe eines Fourier-Koeffizienten des Potentials V bestimmt. Sollte $\mu \ll \pi/a$ sein, so müßte der maßgebliche Fourier-Koeffizient klein sein, d. h. klein gegen eine für das Metall charakteristische Energie, etwa $(\pi/\kappa a)^2$ oder die Breite eines Energiebandes. Das ist aber in wirklichen Metallen nicht der Fall¹⁾. Wir müssen also annehmen:

$$\mu \sim \frac{\pi}{a},$$

d. h. die OW. durchsetzt größenordnungsmäßig etwa eine Atom-schicht.

9. *Der Stoß eines Oberflächenelektrons mit dem Gitter.* Aus der allgemeinen Form (62) der OW. sieht man, daß die einzelne OW. einen Strom längs der Metalloberfläche transportiert. Im Gleichgewicht liefert die Gesamtheit der OW. jedoch keinen Strom. Erst durch Anlegen eines elektrischen Feldes wird das Gleichgewicht gestört, und es entsteht ein Strom. Stöße der Elektronen mit dem Metallgitter sorgen dafür, daß sich wieder ein Gleichgewicht einstellt und sich eine endliche Leitfähigkeit ergibt. Zur Behandlung des Stoßes von Elektron und Metallgitter brauchen wir die Wechselwirkungsenergie des Elektrons mit dem Gitter, deren Matrixelement wir zu bilden haben. Gegenüber den Rechnungen mit RW. tritt nur insofern eine Änderung ein, als wir andere Elektroneneigenfunktionen zu verwenden haben. An den Zuständen des Gitters ändert sich nichts. Wir wollen daher nur den Teil der Wechselwirkungsenergie betrachten, der die Elektronenkoordinate \mathbf{r} enthält. Er hat die Form:

$$e^{\pm i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})} \text{grad } V(\mathbf{r}). \quad (64)$$

Das obere Vorzeichen gilt, wenn es sich um einen Absorptionsprozeß handelt, das untere bei einem Emissionsprozeß. Wir wollen mit dem oberen Vor-

¹⁾ Vgl. H; § 11, g.

zeichen weiter rechnen. q ist die Wellenzahl der harmonischen Gitterwelle, die beim Stoß mit dem Elektron in Wechselwirkung tritt. $V(r)$ ist das Metallpotential. Die beiden Oberflächenzustände, zwischen denen der Übergang stattfinden soll, seien $\psi_t(r)$ und $\psi_{t'}(r)$. Unter Benutzung von (61) bilden wir das Matrixelement von (64):

$$\int \psi_t(r) e^{i(q \cdot r)} \text{grad } V(r) \psi_{t'}(r) dr = \int u_t(r) e^{i(\epsilon + q - \epsilon'^*, r)} \text{grad } V u_{t'}^*(r) dr. \quad (65)$$

Der Integrand ist eine in x - und y -Richtung oszillierende Funktion $e^{i(\epsilon + q - \epsilon'^*, r)}$ mit einer Amplitude $u_t \text{ grad } V u_{t'}^*$, die mit der Periode des Metallpotentials schwankt. Das Integral ist nur dann von 0 verschieden, wenn die Interferenzbedingungen

$$\left. \begin{aligned} k_x + q_x &= k'_x \\ k_y + q_y &= k'_y \end{aligned} \right\} \quad (66)$$

erfüllt sind.

Eine entsprechende Bedingung für k_z , k'_z besteht nicht, weil k_z und k'_z komplex sind mit gleichem Vorzeichen des Imaginärteils.

Unser Ergebnis ist: Beim Gitterstoß von OberflächenElektronen gibt es nur eine *Auswahlregel* für die *tangentiale* (parallel zur Metalloberfläche liegende) Komponente der *Wellenzahl*. Daß für die z -Komponente der Wellenzahl keine Interferenzbedingung gilt, hat anschaulich seinen Grund darin, daß sich einer gedämpften Welle, wie sie die OW. als Funktion von z darstellt, keine scharfe Wellenlänge zuordnen läßt.

Wir haben bisher nur Übergänge zwischen zwei OW. ins Auge gefaßt. Es fehlt noch der Übergang zwischen OW. und RW. Wir sehen aber ohne weiteres ein, daß in diesem Falle wieder nur die „tangentielle Interferenzbedingung“ gelten wird; denn es genügt schon, wenn *einer* der beiden beteiligten Zustände keine definierte Wellenlänge in normaler Richtung (z -Richtung) hat, um das Bestehen einer „normalen Interferenzbedingung“ auszuschließen.

10. Die Einstellung des Gleichgewichts der Oberflächenwellen. Wir sahen schon im vorigen Abschnitt, daß es zwei Arten von Stößen eines OberflächenElektrons mit dem Gitter gibt. 1. kann das Elektron beim Stoß in einen *anderen Oberflächenzustand* übergehen, 2. in einen *Raumzustand*. Beide Arten Stöße sorgen dafür, daß sich eine Gleichgewichtsverteilung der OW. ausbildet. Wir wollen nun zeigen, daß in einem Sonderfalle, nämlich wenn die Temperatur T klein gegen die Debye-Temperatur Θ ist, nur Stöße der ersten Art häufig sind.

Ist $T \ll \Theta$, so sind nur lange Gitterwellen ($q \ll \pi/a$) in merklicher Zahl angeregt, während die kurzen Gitterwellen ($q \sim \pi/a$) eingefroren sind. Ein Elektron befinde sich in einem Oberflächenzustand, der durch E, k_x, k_y gekennzeichnet ist. Durch Stoß gehe das Elektron in einen Zustand E', k'_x, k'_y über. Dabei sind die Auswahlregeln (66) erfüllt. Da q klein ist, weichen k'_x, k'_y nur wenig von k_x, k_y ab. Daher werden auch die beiden zu k_x, k_y und k'_x, k'_y gehörigen Teilspektren nur wenig voneinander abweichen.

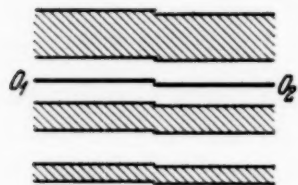


Fig. 5. Zwei Teilspektren mit nur wenig verschiedenen Tangential-Wellenzahlen: k_x, k_y und k'_x, k'_y (vgl. Abschnitt 10). Der Energieumsatz beim Übergang zwischen O_1 und O_2 ist geringer als beim Übergang zwischen O_1 und einem erlaubten Band.

Sie sind in Fig. 5 dargestellt. Die Breite der Bänder in diesen Energiespektren, ebenso der Abstand eines Oberflächenterms vom benachbarten erlaubten Band, ist groß gegenüber der Termverschiebung zwischen beiden Spektren. Die Energiequanten, die das Gitter beim Stoß dem Elektron zur Verfügung stellen kann, sind aber klein, so daß ein Übergang aus der OW. E, k_x, k_y in eine RW. nicht möglich ist, sondern nur ein Übergang in eine andere OW., deren Energie nur wenig von E abweicht. Um das Gleichgewicht der OW. bei tiefer Temperatur

zu untersuchen, brauchen wir also die RW. gar nicht zu berücksichtigen, was die Rechnungen sehr vereinfacht. Auf diesen Sonderfall wollen wir uns daher im folgenden beschränken.

Wir kennzeichnen eine OW. im folgenden statt durch das komplexe $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ durch die tangentiale Komponente $\mathbf{R} = (k_x, k_y, 0)$ von \mathbf{k} , die den Vorzug hat, reell zu sein. \mathbf{R} genügt zur Festlegung einer OW., da die OW. eine nur zweidimensionale Mannigfaltigkeit bilden. Ebenso werden wir die Tangentialkomponente der Gitterwellenzahl q mit Ω bezeichnen. Die Auswahlregel (66) für Absorption und die entsprechende für Emission lauten dann zusammengefaßt einfach:

$$\mathbf{R} \pm \Omega = \mathbf{R}'. \quad (67)$$

$E_{\mathbf{R}}$ sei die zur OW. \mathbf{R} gehörige Energie.

Wir kommen zur Statistik. $f(\mathbf{R})$ sei die Verteilungsfunktion, die die Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustandes \mathbf{R} angibt. Den Ausdruck für die zeitliche Änderung der Verteilung durch Stoß übernehmen wir aus der Leitfähigkeitstheorie der RW. Insbesondere berücksichtigen wir wie dort nur die longitudinalen Gitterwellen. Wir ändern den Ausdruck nur soweit

um, wie es die neuen Auswahlregeln (67) fordern, und erhalten bei Weglassung konstanter Faktoren [vgl. H (34. 40)]:

$$\left(\frac{\partial f(\mathbf{R})}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}} = \frac{\partial}{\partial t} \sum_{\mathbf{q}} \frac{q^2}{\omega_{\mathbf{q}}} \{ \Omega(E_{\mathbf{R}+\mathbf{Q}} - E_{\mathbf{R}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}) [(1-f(\mathbf{R}))f(\mathbf{R}+\mathbf{Q})(N_{\mathbf{q}}+1) - f(\mathbf{R})(1-f(\mathbf{R}+\mathbf{Q}))N_{\mathbf{q}}] + \Omega(E_{\mathbf{R}+\mathbf{Q}} - E_{\mathbf{R}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}) [(1-f(\mathbf{R}))f(\mathbf{R}+\mathbf{Q})N_{-\mathbf{q}} - f(\mathbf{R})(1-f(\mathbf{R}+\mathbf{Q}))(N_{-\mathbf{q}}+1)] \}, \quad (68)$$

$\omega_{\mathbf{q}}$ ist die Kreisfrequenz der Gitterwelle \mathbf{q} , $N_{\mathbf{q}}$ die Zahl Energiequanten $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$, mit der sie besetzt ist. $\Omega(x)$ ist die Funktion

$$\Omega(x) = 2 \cdot \frac{1 - \cos \frac{x t}{\hbar}}{\left(\frac{x}{\hbar}\right)^2}, \quad (69)$$

die für große t ein ausgeprägtes Maximum bei $x = 0$ besitzt. Die Summation in (68) erstreckt sich über die dreidimensionale Mannigfaltigkeit der \mathbf{q} . Zu jedem \mathbf{q} gehört ein bestimmtes \mathbf{Q} , nicht aber umgekehrt.

Legen wir ein elektrisches Feld an das Metall, so ruft auch das Feld Übergänge von Elektronen hervor. Die Feldstärke des in der x -Richtung liegenden Feldes sei F . Dann ist die durch das Feld verursachte zeitliche Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit $f(\mathbf{R})$ eines Zustandes \mathbf{R} :

$$\left(\frac{\partial f(\mathbf{R})}{\partial t}\right)_{\text{Feld}} = -\frac{eF}{\hbar} \frac{\partial f(\mathbf{R})}{\partial k_x}. \quad (70)$$

Die Forderung

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Stoß}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Feld}} = 0 \quad (71)$$

mit (68) und (70) führt zur „Blochschen Integralgleichung“ für das Gleichgewicht der OW. bei angelegtem elektrischem Feld.

Die Behandlung der Integralgleichung läßt sich durchführen, wenn man entsprechende vereinfachende Annahmen macht wie Bloch. Die beiden wichtigsten Annahmen, die wir machen müssen, sind:

1. Die Funktion $E(\mathbf{R})$, die den Zusammenhang von Energie und tangentialer Wellenzahl der OW. angibt, habe die einfache Form $E(K)$, wobei $K = |\mathbf{R}|$ ist. E hängt nur vom Betrage von \mathbf{R} ab, die Niveauebenen in der \mathbf{R} -Ebene sind Kreise.

2. Das Gitter befinde sich praktisch im thermischen Gleichgewicht. $N(\mathbf{q})$ sei also die Plancksche Funktion:

$$N(\mathbf{q}) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}}}{kT}} - 1} \quad (k = \text{Boltzmann-Konstante}). \quad (72)$$

Die Annahme ist berechtigt, solange die Koppelung der Gitterwellen untereinander fester ist als die der Elektronen mit den Gitterwellen.

Wir wollen die Berechnung der elektrischen Oberflächenleitfähigkeit wegen des Umfangs und der Umständlichkeit der Formeln hier nicht ausführen, sondern nur das Ergebnis angeben.

Für die spezifische Oberflächenleitfähigkeit ergibt sich ein Ausdruck, der sich von dem für die gewöhnliche Leitfähigkeit [vgl. H (37. 16)] nur um einen Faktor $2a$ unterscheidet. a bedeutet dabei die Gitterkonstante. Die Bedeutung der Größen in H (37. 16) ist entsprechend den etwas anderen Verhältnissen bei den OW. zum Teil geringfügig abzuändern. So ist K jetzt die *tangentiale Wellenzahl* der OW., die die Fermische Grenzenergie besitzen.

Die Dimension der Oberflächenleitfähigkeit ist eine andere als die der gewöhnlichen Raumleitfähigkeit. Erstere bezieht sich auf die Längeneinheit des Drahtumfanges, letztere auf die Flächeneinheit des Drahtquerschnitts. Daraus, daß das Verhältnis beider Leitfähigkeiten $2a$ ist, schließen wir:

Die Oberflächenleitfähigkeit ist größenordnungsmäßig gleich der Raumleitfähigkeit einer einatomaren Schicht, ein sehr plausibles Ergebnis.

11. *Die besonderen Verhältnisse bei extrem tiefen Temperaturen.* Die im vorigen Abschnitt unter 2. gemachte Voraussetzung, daß sich das Gitter auch bei angelegtem Felde im thermischen Gleichgewicht befindet, ist bei extrem tiefen Temperaturen nicht mehr erfüllt. Bei den in Frage kommenden Temperaturen ist nämlich die Kopplung zwischen Elektronen und Gitterwellen fester als die der Gitterwellen untereinander. Im Peierlsschen Ansatz¹⁾ zur Berechnung des Gleichgewichtszustandes für diesen Fall wird daher die Wechselwirkung der Gitterwellen untereinander überhaupt vernachlässigt. Daß sich trotzdem ein Gleichgewichtszustand ergibt, ist wesentlich auf die Wirkung der „Umklappprozesse“²⁾ zurückzuführen. Bei den Überlegungen von Peierls spielt eine wichtige Rolle, daß die RW. eine dreidimensionale Mannigfaltigkeit bilden. Eine strenge Übertragung der Verhältnisse bei RW. auf die OW., die ja nur eine zweifachunendliche Mannigfaltigkeit bilden, ist daher hier nicht möglich. Die Wechselwirkung zwischen OW. und Gitter *allein* sorgt bei angelegtem elektrischen Feld noch nicht für ein Gleichgewicht. Das ist aber auch nicht nötig, denn *dasselbe* Gitter, das mit den OW. gekoppelt ist, ist auch mit den RW. gekoppelt. Die Wirkung der OW. auf das Gitter ist wegen ihrer geringeren

¹⁾ H (41. 5) und (41. 6). — ²⁾ H; § 41.

Mannigfaltigkeit gegenüber der der RW. zu vernachlässigen, und das Gleichgewicht des Gitters kommt allein durch die Kopplung mit den RW. zustande. Bei der Untersuchung des Gleichgewichts der OW. ist es als fest gegeben zu betrachten.

Wesentlich für uns ist: Auch in dem eben betrachteten Grenzfalle sehr tiefer Temperaturen sind OW. und RW. an dasselbe Gitter gekoppelt. Der im vorigen Abschnitt aufgezeigte größenordnungsmäßige Zusammenhang der Leitfähigkeit von OW. und RW. dürfte daher erhalten bleiben.

Zusammenfassung.

Es wird die Möglichkeit besprochen, daß Metallelektronen als Wellen an der Metalloberfläche entlanglaufen. Die zugehörigen Elektroneneigenfunktionen werden aufgestellt. Es wird die Wechselwirkung der Oberflächen-elektronen mit dem Gitter untersucht und gezeigt, daß bei tiefen Temperaturen ($T \ll$ Debye-Temperatur) Übergänge zwischen Oberflächen-zuständen und gewöhnlichen Zuständen (Raumzuständen) nicht stattfinden. Für dieses besondere Temperaturgebiet wird der Beitrag der Oberflächenwellen zur elektrischen Leitfähigkeit berechnet. Die Oberflächenleitfähigkeit ergibt sich dabei als größenordnungsmäßig gleich der gewöhnlichen Leitfähigkeit einer einatomaren Metallschicht.

München, Institut für theoretische Physik.

Über das lichtelektrische Verhalten zusammengesetzter Oberflächenschichten bei tiefen Temperaturen.

Von **R. Suhrmann** und **D. Dempster** in Breslau.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 7. März 1925.)

Zusammengesetzte, den spektralen selektiven Photoeffekt aufweisende Kathoden (Kalium-Naphthalin-Kaliumkathoden und Kalium-Kaliumhydrid-Kaliumkathoden) zeigen bei tiefen Temperaturen eine Ermüdungserscheinung, wenn sie mit dem Licht ihrer spektralen Maxima bestrahlt werden. Durch Erhöhung der Temperatur und (bei tiefer Temperatur) durch Rotausleuchtung kann die Ermüdung wieder beseitigt werden. Hierbei werden zusätzliche Elektronen emittiert. Die Erscheinung stellt eine Parallele zu der Aufspeicherung von Lichtenergie durch gekühlte Phosphore dar. Während jedoch bei diesen die aufgenommene Lichtenergie wieder in Form von Lichtenergie emittiert wird, senden die bei tiefen Temperaturen durch Bestrahlung mit dem Licht ihrer Maxima angeregten Photokathoden beim Rotausleuchten Elektronen aus. — Die zeitliche Abhängigkeit der Ermüdung läßt sich unter der Annahme anregungsfähiger Zentren großer Verweilzeit, welche die Emissionsfähigkeit der übrigen Zentren im angeregten Zustand beeinträchtigen, quantitativ darstellen. Die zeitliche Abhängigkeit des bei der Rotausleuchtung emittierten Elektronenstroms kann durch die Abgabe der Anregungsenergie an freie Elektronen quantitativ gedeutet werden. — Durch Anwendung der Rotausleuchtung vermag man den Photoeffekt zusammengesetzter Oberflächen bei tiefen Temperaturen exakt zu untersuchen. Die spektralen Maxima werden bei Abkühlung steiler; das „langwellige“ Maximum erfährt eine Verschiebung nach kurzen Wellen; das „kurzwellige“ bleibt an der gleichen Stelle des Spektrums.

1. Problemstellung.

Unter *zusammengesetzten Photokathoden* wollen wir solche Kathodenoberflächen verstehen, bei denen atomar verteiltes Alkalimetall durch eine nur einige Molekülschichten dicke Zwischenschicht von dem kompakten Trägermetall getrennt ist. Die Zwischenschicht kann z. B. aus einer Alkaliverbindung bestehen; sie muß die Eigenschaft besitzen, Alkaliatome mehr oder weniger fest anlagern zu können, um den feinen Verteilungsgrad des adsorbierten Alkalimetalls aufrechtzuerhalten. Zusammengesetzte Oberflächenschichten weisen ein oder mehrere spektrale Maxima in ihrer Empfindlichkeitskurve auf.

Bei der Untersuchung der *Temperaturabhängigkeit* des äußeren Photoeffektes solcher Oberflächen bei tiefen Temperaturen beobachteten wir, daß ihre Empfindlichkeit, wenn sie auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt waren, bei Lichtbestrahlung abnahm, nach dem Wiedererwärmen auf Zimmertemperatur jedoch wieder den ursprünglich bei dieser Tem-

peratur gemessenen Wert aufwies¹⁾. Diesen durch Lichtbestrahlung bei tiefen Temperaturen hervorgerufenen *Ermüdungseffekt* zeigten sowohl *Kalium-Naphthalin-Kaliumoberflächen* als auch die üblichen durch Glimmentladung in Wasserstoff oder durch Einwirkung atomaren Wasserstoffs²⁾ hergestellten *Kalium-Kaliumhydrid-Kalium-Photokathoden*. Es scheint also, daß es sich um eine allgemeinere Eigenschaft zusammengesetzter Photokathoden bei tiefen Temperaturen handelt. Wir haben sie an den genannten Kathodenoberflächen näher studiert und glauben aus den Ergebnissen einige Schlüsse über den Mechanismus der Elektronenemission dieser Photokathoden beim spektralen selektiven Maximum ziehen zu dürfen. Über die bis jetzt vorliegenden Resultate und die von uns gegebene Deutung möchten wir im folgenden berichten.

2. Versuchsanordnung.

Die verwendete *Photozelle* ist in Fig. 1 abgebildet. Sie besitzt keinerlei Schliffe und Kittstellen und ist gegenüber der von Suhrmann und Schallamach³⁾ für Untersuchungen des Photoeffekts bei tiefen Temperaturen benutzten noch etwas verbessert. Da der Raum zwischen den Quarzfenstern *A* und *A'* für sich evakuiert ist, kann man die eigentliche Zelle vollständig (einschließlich des Fensters *A'*) in das Temperaturbad eintauchen, wodurch Änderungen der Beschaffenheit der Kathodenoberfläche infolge von Kondensation dampfförmiger Substanzen auf der Kathode vermieden werden. Die Wolfram-Einschmelzungen der Kathoden- und Anoden-zuführungen befinden sich bei *B* und *C*. Die Kathodenunterlage wird durch eine chemisch auf der Innenwandung aufgebrauchte Versilberung gebildet, die durch eine auf der Glaswandung aufgeschmolzene Platinfolie *b* mit der Kathodenzuführung in leitendem Kontakt steht.

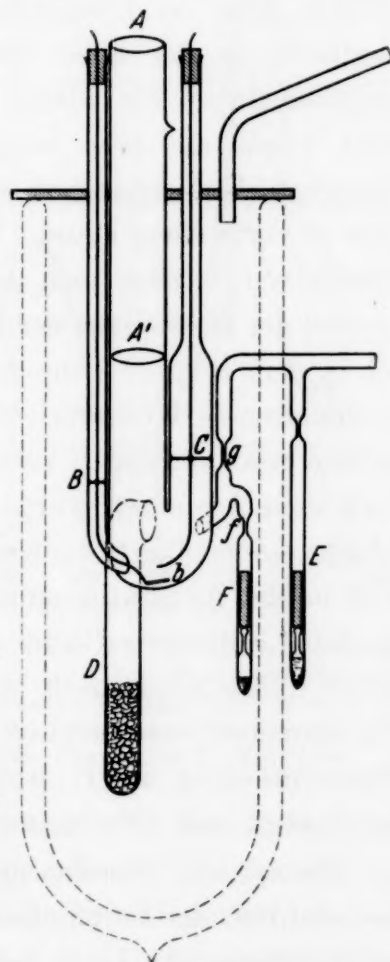


Fig. 1.
Photozelle zur Untersuchung
des lichtelektrischen Effektes
bei tiefen Temperaturen.

¹⁾ R. Suhrmann u. D. Dempster, Phys. ZS. **35**, 148, 1934. — ²⁾ R. Suhrmann, ZS. f. Elektrochem. **37**, 678, 1931. — ³⁾ R. Suhrmann u. A. Schallamach, ZS. f. Phys. **91**, 775, 1934.

Die *Vorbereitung der Zelle* geschah in folgender Weise. Nach dem Ansetzen an die Vakuumapparatur wurden Zelle, Ansatzrohre und Adsorptionskohle (in *D*) gründlich ausgeheizt und darauf das Kalium in kompakter Schicht von *E* aus eindestilliert. In dem Rohr *F* befand sich, durch ein Zertrümmerungsröhrchen abgeschlossen, ein wenig im Vakuum (an einer besonderen Apparatur) einsublimiertes Naphthalin, dessen Dampf man nun in geringer Menge auf die Kaliumoberfläche einwirken ließ, bis die Empfindlichkeit für blaues Licht auf verschwindend kleine Werte abgesunken war. Hierauf wurde das Naphthalinröhrchen mit flüssiger Luft eingekühlt, dann bei *f* abgeschmolzen und nun auf die Kalium-Naphthalinoberfläche in der Zelle eine Spur Kalium aufgedampft, wodurch die Empfindlichkeit für blaues Licht auf 10^{-3} bis 10^{-2} Coul/cal anwuchs. Jetzt wurde die Zelle bei *g* abgeschmolzen und so weit, wie sie in das Temperaturbad eintauchen sollte, mit Aluminiumfolie umwickelt, die mit Erde in Verbindung stand. Nachdem das Rohr *D* in flüssige Luft getaucht worden war, konnte man die Zelle in den Strahlengang einbauen.

Bei der Herstellung der Kalium-Kaliumhydrid-Kaliumkathoden befand sich in dem Rohr *D* keine Adsorptionskohle; *D* war dagegen mit zwei eingeschmolzenen Wolframelektroden und einem seitlichen Ansatzrohr mit Kalium wie das Rohr *E* versehen. Das Naphthalinrohr *F* war weggelassen. Nach dem Ausheizen wurde in *D* und in die Zelle Kalium in kompakter Schicht eindestilliert, dann ein wenig sorgfältig gereinigter Bombenwasserstoff in die Apparatur eingelassen und die später als Photokathode verwendete Kaliumoberfläche durch eine Glimmentladung in der üblichen Weise hydriert. Danach wurden die Kaliumansatzrohre und die Zelle abgeschmolzen und etwaige hierbei frei gewordene Restgase durch eine Glimmentladung in *D* beseitigt. *D* tauchte während der bei Zimmertemperatur und 83° abs. ausgeführten Versuche in flüssige Luft.

Die *optische Anordnung* war die gleiche wie in der früheren Arbeit¹⁾. Sie erlaubte, die Empfindlichkeit der Kathodenoberfläche in Coul/cal mit spektral zerlegtem Licht bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft zu messen. Die Reproduzierbarkeit der Resultate bei den verschiedenen Temperaturen prüften wir durch abwechselnde Wiederholung der Meßreihen bei den verschiedenen Temperaturen. Sofern sich die Stellung der Zelle beim Einkühlen nicht verändert hatte, lagen die Abweichungen der Meßreihen gleicher Temperatur wie bei den früheren Versuchen innerhalb der Meßfehlergrenzen.

¹⁾ R. Suhrmann u. A. Schallamach, l. c.

3. Messungsergebnisse und ihre Deutung.

a) Die spektrale Empfindlichkeit der Kalium-Naphthalin-Kaliumkathoden bei Zimmertemperatur. Fig. 2, Kurve 1 zeigt zunächst die spektrale Empfindlichkeit der frisch hergestellten Kalium-Naphthalin-Kaliumzelle bei Zimmertemperatur. Sie weist zwei spektrale Maxima auf bei 434 und 290 m μ . Das langwellige Maximum wurde bereits in einer früheren Arbeit¹⁾ erhalten, in der das kurzwellige nicht festgestellt werden konnte, weil die Empfindlichkeit nur bis 300 m μ verfolgt wurde. Überläßt man die Zelle sich selbst, so nimmt die Empfindlichkeit an der Stelle des langwelligen Maximums im Laufe einiger Wochen nach und nach ab und wächst dafür an der Stelle des kurzwelligen auf etwa den doppelten Betrag an (Kurve 2 und 3). Da das langwellige Maximum durch das Aufdampfen von Kaliumspuren auf die mit Naphthalindampf behandelte Kaliumoberfläche zustandekommt, ist sein allmähliches Verschwinden entweder durch Wegdampfen oder durch Eindiffundieren des außen befindlichen atomar verteilten Kaliums in die Kalium-Naphthalinoberfläche zu erklären²⁾. Aus dem Verhalten der beiden Maxima geht hervor, daß in der Kathodenoberfläche sehr wahrscheinlich zweierlei Arten Licht absorbierender Zentren vorhanden sind.

b) Der Ermüdungseffekt. In Fig. 3 ist die spektrale Empfindlichkeit einer Kalium-Naphthalin-Kaliumkathode bei der Temperatur der flüssigen

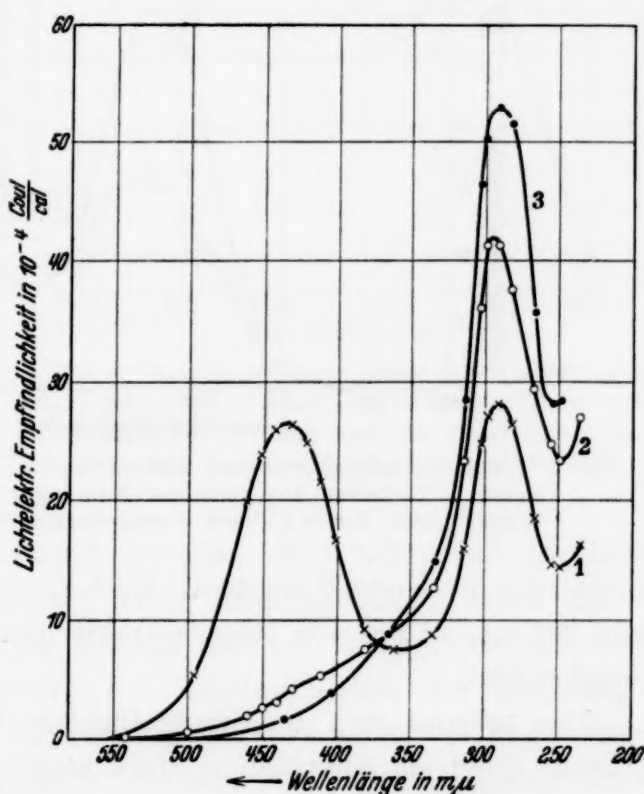


Fig. 2. Zeitliche Änderung der spektralen Empfindlichkeitskurve einer Kalium-Naphthalin-Kaliumoberfläche bei Zimmertemperatur: Kurve 1 kurz nach der Herstellung (15. Dezember 1933), Kurve 2 am 13. Februar 1934, Kurve 3 am 27. März 1934.

¹⁾ R. Suhrmann, Phys. ZS. **32**, 216, 1931; ZS. f. Elektrochem. **37**, 678, 1931. — ²⁾ Kaliumoberflächen, die nur mit Naphthalindampf behandelt wurden, bei denen also auf die Naphthalinschicht kein atomar verteiltes Kalium aufgedampft wurde, zeigen nur das kurzwellige Maximum.

Luft eingezeichnet. Bei der Aufnahme der Kurve 1 wurde durch Ausleuchten mit dem langwelligen Licht einer Dunkelkammerlampe (orange-farben) zwischen den einzelnen Messungen dafür gesorgt, daß keine Ermüdung auftrat (vgl. die weiter unten geschilderten Versuche). Vor der

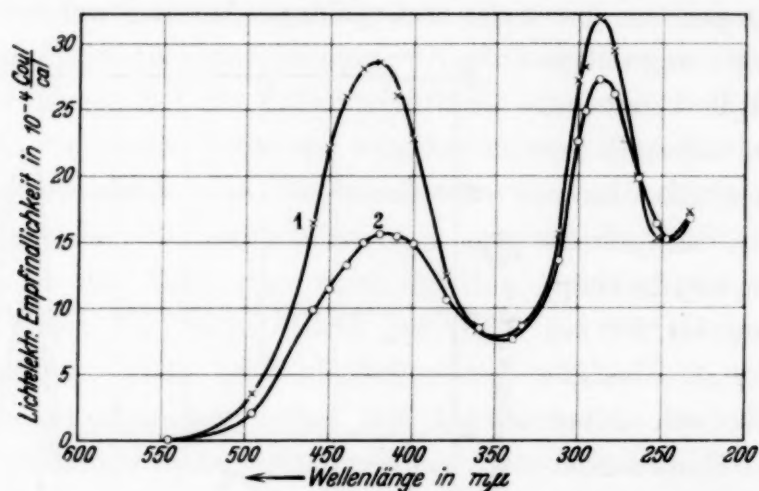


Fig. 3. Empfindlichkeitskurve einer Kalium-Naphthalin-Kaliumoberfläche bei 830 abs.: Kurve 1: Zwischen den einzelnen Messungen mit orange-farbenem Licht ausgeleuchtet; Kurve 2: Nach vorangehender Bestrahlung mit $\lambda = 297 \text{ m}\mu$.

Ermittlung der Kurve 2 wurde die Kathode mit dem Licht der Quecksilberlinie $297 \text{ m}\mu$ 20 Minuten lang bestrahlt und während der Messung *nicht* ausgeleuchtet.

Man erkennt, daß die Empfindlichkeit besonders an den Stellen der *Maxima* durch die Bestrahlung stark *abgenommen* hat, beim langwelligen Maximum stärker als beim kurzwelligen. Sie nimmt wieder die ursprünglichen Werte an, wenn man die Zelle zwischendurch auf Zimmertemperatur erwärmt und wird bei Zimmertemperatur durch die Bestrahlung nicht beeinflußt. Ist die Empfindlichkeit des kurzwelligen Maximums einige Wochen nach der Herstellung der Kathodenoberfläche auf Kosten des langwelligen angewachsen, so verursacht die Bestrahlung der gekühlten Kathode mit dem Licht des kurzwelligen Maximums eine schwächere Abnahme des langwelligen, verglichen mit der Erniedrigung des kurzwelligen Maximums. Dies zeigt Fig. 4, in der das Verhältnis der Empfindlichkeit *ohne* vorangehende Bestrahlung zu der *nach* vorangehender intensiver Bestrahlung mit $\lambda = 297 \text{ m}\mu$ für eine ältere gekühlte Kathodenoberfläche eingetragen ist. Die Empfindlichkeit bei $\lambda = 290 \text{ m}\mu$ verhielt sich zu der bei $\lambda = 420 \text{ m}\mu$ wie 1,66 zu 1, während das Verhältnis in Fig. 3 gleich 1,11 zu 1 ist¹⁾.

¹⁾ Da das langwellige Maximum in Fig. 3 noch verhältnismäßig hoch ist, wird es durch die kurzwellige Bestrahlung stärker geschwächt als das kurzwellige, wie man aus Fig. 3 ohne weiteres ersieht.

Die beiden spektralen Maxima treten in Fig. 4 deutlich hervor. Nach kurzen Wellen zu fällt die Kurve des Bestrahlungseinflusses stark ab.

Aus Fig. 5 geht hervor, daß der Ermüdungseffekt hauptsächlich bei Bestrahlung mit dem Licht der Maxima auftritt. Die Kurven dieser Figur erhielten wir in der Weise, daß wir die Empfindlichkeit für eine Wellenlänge in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit ermittelten, wenn wir mit der gleichen oder einer anderen Wellenlänge bestrahlten. Die Lichtintensität

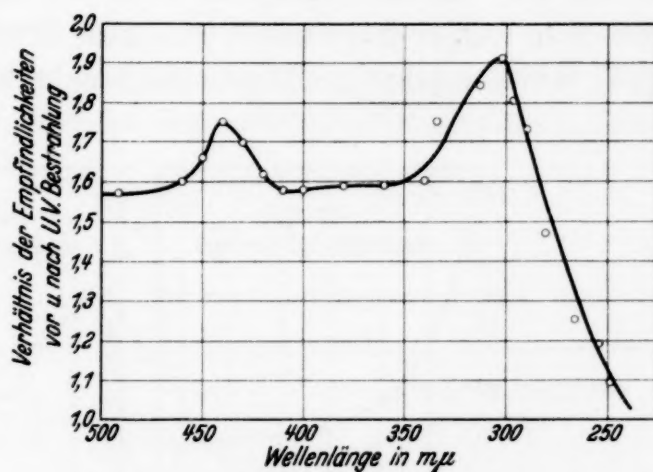


Fig. 4. Einfluß der Bestrahlung mit $\lambda = 297 \text{ m}\mu$ auf die spektrale Empfindlichkeit (Verhältnis der Empfindlichkeiten vor und nach der Bestrahlung) einer gekühlten Kalium-Naphthalin-Kaliumoberfläche.

war für verschiedene Wellenlängen dieselbe. Man sieht, daß das Licht der Minima bei 334 und $254 \text{ m}\mu$ deren Empfindlichkeit kaum ändert, während die Empfindlichkeit der Maxima (405 und $297 \text{ m}\mu$) absinkt, wenn man mit ihrem Licht bestrahlt. Die Empfindlichkeit des langwelligen Maximums nimmt auch bei Bestrahlung mit dem Licht des kurzwelligen Maximums ab, aber nicht umgekehrt; das geringe Abfallen der letzten Kurve rechts unten ist lediglich auf das Meßlicht ($297 \text{ m}\mu$) zurückzuführen. Hieraus ist zu schließen, daß der Effekt nicht durch den übergehenden Elektronenstrom hervorgerufen wird, denn bei Bestrahlung mit $405 \text{ m}\mu$ ist dieser fast gleich dem bei Belichtung mit $297 \text{ m}\mu$ erhaltenen. Das Gleiche beweist auch die in Fig. 6 abgebildete, an einer Kaliumhydridzelle bei 83° abs. erhaltene Ermüdungskurve, die bei Bestrahlung mit dem Licht des Maximums ($405 \text{ m}\mu$) aufgenommen wurde, wenn die Anode während der Bestrahlung einmal isoliert war, ein andermal an 80 Volt lag.

Dagegen ist der Ermüdungseffekt von der Lichtintensität abhängig: Bei höherer Intensität fällt der Photostrom mit zunehmender Bestrahlungsdauer schneller ab als bei geringerer Intensität. Das Licht ist aber nur dann in stärkerem Maße wirksam, wenn es einem der beiden selektiven Maxima angehört; weist die Empfindlichkeitskurve nur das kurzwellige Maximum bei $290 \text{ m}\mu$ auf, so ruft blaues Licht kaum noch eine Empfindlichkeitsabnahme hervor, wie man aus Fig. 7 ersieht. Kurve 1 stellt hierin

die durch Bestrahlung mit $420\text{ m}\mu$ hervorgerufene Ermüdung der Kathode dar, deren Empfindlichkeitskurve in Fig. 2, Kurve 1 wiedergegeben ist; Kurve 2 zeigt die Ermüdung der Kathode, deren Empfindlichkeit durch Kurve 2 in Fig. 2 dargestellt wird. Eine Ermüdung ist bei Kurve 2 in Fig. 7, deren zugehörige Empfindlichkeitskurve kein ausgeprägtes lang-

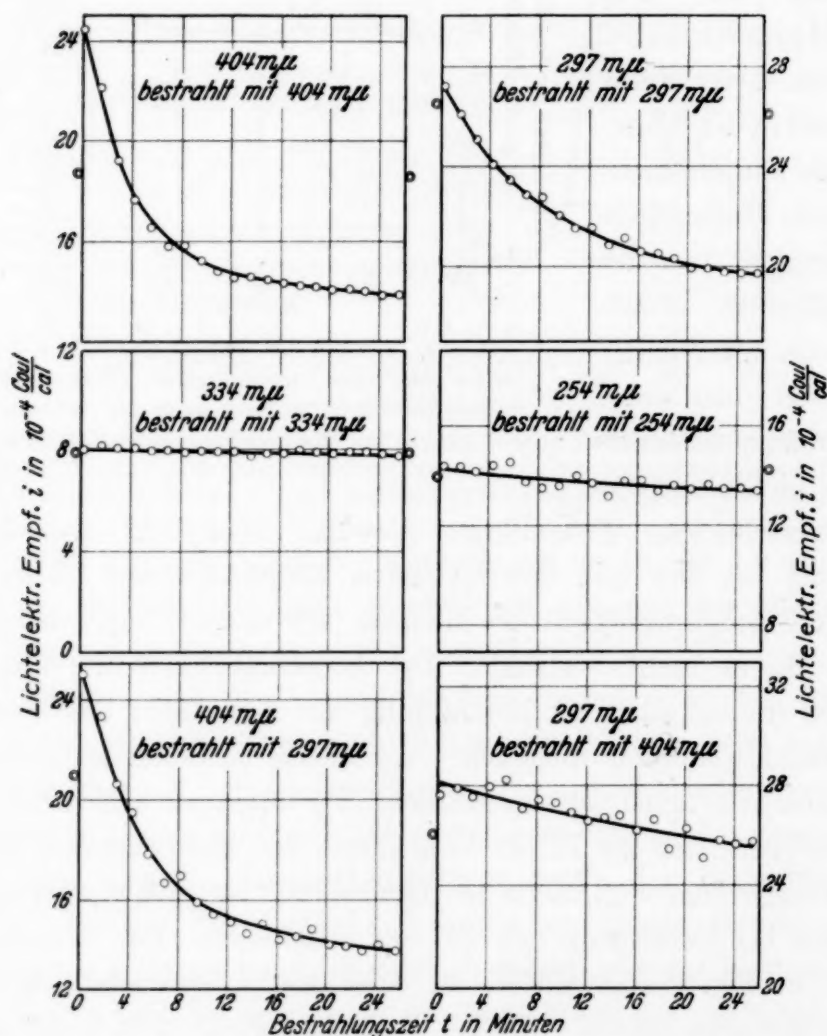


Fig. 5. Abnahme der Empfindlichkeit der mit flüssiger Luft gekühlten Kalium-Naphthalin-Kaliumkathode in einzelnen Spektralgebieten bei Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlänge. (Der links und rechts neben jeder Kurve eingezeichnete Punkt gibt die Empfindlichkeit bei Zimmertemperatur vor und nach der Abkühlung auf 83° abs. wieder.)

welliges Maximum besitzt, kaum zu bemerken, wenn man mit $\lambda = 420\text{ m}\mu$ bestrahlt. Wird eine solche Kathodenoberfläche jedoch mit $\lambda = 297\text{ m}\mu$ (dem Licht des kurzwelligen Maximums) bestrahlt, so beobachtet man wieder den Ermüdungseffekt, wie man aus Fig. 8 ersieht. Die Oberfläche besaß jetzt die Empfindlichkeit der Kurve 3 in Fig. 2. Sowohl für

$\lambda = 436 \text{ m}\mu$ als auch für $\lambda = 297 \text{ m}\mu$ nahm die Empfindlichkeit bei Bestrahlung mit $297 \text{ m}\mu$ ab¹⁾).

Aus den bisher durchgeführten Versuchen geht also hervor, daß zur Erzielung des Ermüdungseffektes eine Bestrahlung mit dem Licht eines selektiven Maximums erforderlich ist, und daß hierbei die Empfindlichkeit hauptsächlich auf der langwelligen Seite des Bestrahlungslichtes abnimmt. An den Stellen der spektralen Maxima ist die Empfindlichkeitsabnahme bei Bestrahlung besonders ausgeprägt.

c) Die Beseitigung der Ermüdung durch Rotbestrahlung.

Bei der Temperatur der flüssigen Luft konnte ein Rückgang der Ermüdung, selbst wenn mehrere Stunden nach dem Abstellen der Bestrahlung vergangen waren, bei den Kalium-Naphthalin-Kaliumoberflächen und den Kalium-Naphthalin-

oberflächen gar nicht, bei den hydrierten Kaliumoberflächen nur in geringem Maße beobachtet werden. Wurde die Zelle jedoch auf Zimmertemperatur erwärmt, so zeigte die Kathodenoberfläche, nachdem man sie wieder eingekühlt hatte, die gleiche Empfindlichkeit wie vor dem Bestrahlen mit dem Licht eines der beiden Maxima. Das Gleiche konnten wir feststellen, wenn wir die ermüdete Kathode bei der Temperatur der flüssigen Luft mit langwelligem Licht (orangefarbene oder noch besser rote Dunkelkammerlampe) bestrahlt hatten. Bei der Rotbelichtung erhielten wir gleichzeitig einen mit abnehmender Ermüdung abklingenden Photostrom, wie Fig. 9 erkennen läßt, in der Kurve a) den mit rotem Licht erhaltenen Photostrom ohne vorhergehende kurzwellige Bestrahlung, die Kurven b), c) und d) den nach vorangehender Ultraviolettbestrahlung mit

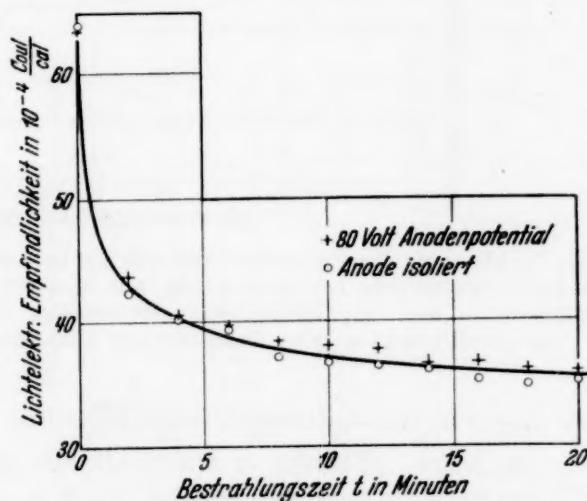


Fig. 6. Abnahme der Empfindlichkeit (für $405 \text{ m}\mu$) einer auf 83° abs. gekühlten Kalium-Kaliumhydrid-Kaliumkathode bei Bestrahlung mit $\lambda = 405 \text{ m}\mu$.

¹⁾ Auch bei der hydrierten Kaliumoberfläche ruft vor allem die Bestrahlung mit dem Licht des spektralen Maximums den Ermüdungseffekt hervor, wie neuere Versuche ergeben haben, bei denen die Lichtintensitäten so gewählt waren, daß durch das Bestrahlungslicht jedesmal der gleiche Photostrom ausgelöst wurde. Näheres hierüber in dem Artikel von R. Suhrmann: „Über eine der Phosphoreszenz ähnliche Umwandlung von Lichtenergie in Energie freier Elektronen“ in der Jubiläums-Festschrift der Technischen Hochschule Breslau, 1935. Breslau, Verlag von Wilh. Gottl. Korn.

rotem Licht beobachteten Photostrom in Abhängigkeit von der Zeit darstellen. In Kurve b) sinkt der Strom verhältnismäßig langsam ab, da

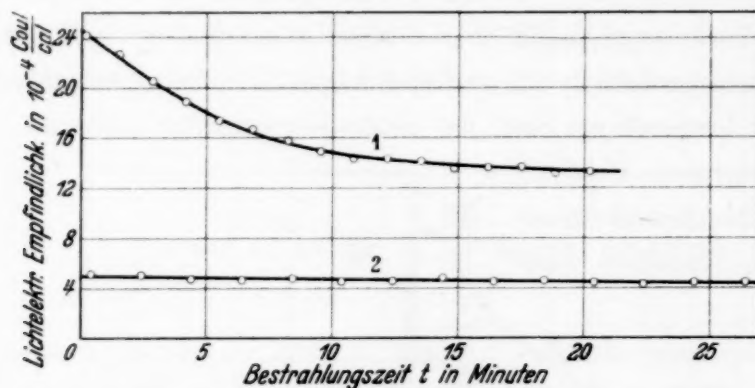


Fig. 7. Abnahme der Empfindlichkeit (für $420 \text{ m}\mu$) einer auf 83° abs. gekühlten Kalium-Naphthalin-Kaliumkathode bei Bestrahlung mit $\lambda = 420 \text{ m}\mu$. Kurve 1: Langwelliges spektrales Maximum in der Empfindlichkeitskurve deutlich ausgeprägt (Kurve 1 in Fig. 2); Kurve 2: Langwelliges spektrales Maximum nur noch schwach angedeutet (Kurve 2 in Fig. 2).

nur das für die lichtelektrische Messung erforderliche rote Licht wirksam ist. In Kurve c) sinkt er stark ab, da jetzt auch zwischen den einzelnen

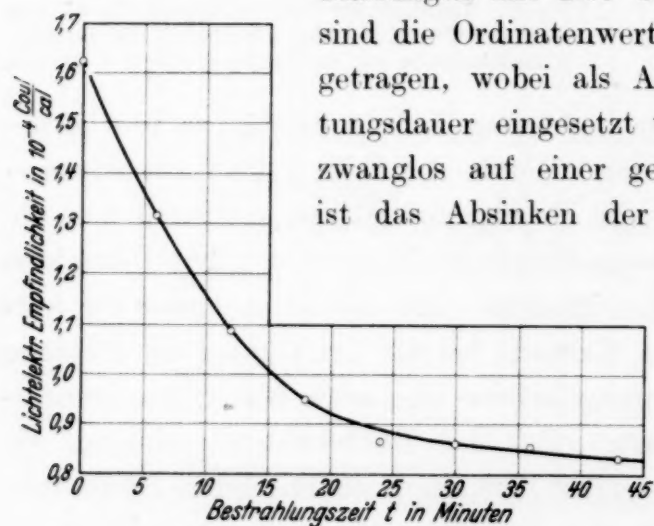


Fig. 8. Abnahme der Empfindlichkeit (für $436 \text{ m}\mu$) einer auf 83° abs. gekühlten Kalium-Naphthalin-kathode, die nur das kurzwellige spektrale Maximum aufweist (Kurve 3 in Fig. 2), bei Bestrahlung mit $\lambda = 297 \text{ m}\mu$.

Messungen mit Rot bestrahlt wurde. In Kurve d) sind die Ordinatenwerte der Kurven b) und c) eingetragen, wobei als Abszisse die jeweilige Belichtungsdauer eingesetzt wurde. Da sich die Punkte zwanglos auf einer gemeinsamen Kurve anordnen, ist das Absinken der Kurve b) lediglich auf das

Meßlicht zurückzuführen, d. h. die anfängliche hohe Rotempfindlichkeit nach der Ultraviolettbestrahlung hätte bei unendlich kleiner Intensität des zur Messung benutzten roten Lichtes nicht abgenommen.

Die durch die Bestrahlung mit dem Lichte der spektralen Maxima erzielte

Empfindlichkeitsabnahme war also mit einem starken *Anwachsen der Empfindlichkeit für rotes Licht* verknüpft. Offenbar wurde die infolge der kurzwelligen Bestrahlung aufgenommene Lichtenergie durch Belichtung mit rotem Licht in *ähnlicher Weise in Elektronenenergie* umgewandelt, wie die bei kurzwelliger Bestrahlung aufgenommene Energie eines stark

gekühlten Phosphors durch Rotausleuchtung (oder Erwärmung) in *Lichtenergie* übergeführt wird. In gleicher Weise wie der *gekühlte* Phosphor bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht wohl angeregt wird, aber seine Anregungsenergie erst bei Erwärmung oder Rotbestrahlung als Lichtenergie abgibt, nimmt auch die gekühlte Photokathode bei kurzwelliger Bestrahlung Anregungsenergie auf, die sie bei Rotausleuchtung oder Erwärmung in Form von Energie freier Elektronen wieder abgibt¹⁾.

Die Abnahme des zusätzlichen, durch Rotbestrahlung ausgelösten Photostromes der (durch kurzwellige Bestrahlung) angeregten Kathode erfolgt um so schneller, je höher die Lichtintensität ist. Fig. 10 zeigt z. B. die Abklingungskurven, wenn die Intensitäten des roten Lichtes sich wie 3 (Kurve 1) zu 1 (Kurve 2) verhielten.

d) *Deutung des Ermüdungseffektes und der Beseitigung der Ermüdung durch Rotbestrahlung.*

Aus den geschilderten Versuchen geht zunächst hervor, daß der Ermüdungseffekt *nicht* etwa durch *Aufladungen* an der Kathodenoberfläche gedeutet werden kann, denn solche Erscheinungen müßten in erster Linie von der Menge der frei gemachten Elektronen bzw. von der Stärke des übergehenden Elektronenstromes abhängen. Dies ist nicht der Fall. Der Effekt ist vielmehr in der Hauptsache eine Funktion der Wellenlänge der auffallenden Strahlung: das Licht der selektiven Maxima bewirkt die Empfindlichkeitsabnahme, und zwar vor allem in dem auf der langwelligen Seite des betreffenden Maximums sich anschließenden Teil des Spektrums. Hieraus dürfen wir wohl schließen, daß es sich wie bei der eingefrorenen Phosphoreszenz um einen *Anregungsvorgang* handelt, und daß die das anregende Licht absorbierenden Stellen den Zentren angehören, welche die spektralen Maxima hervorrufen. Unter diesen gibt es einige, die bei tiefen Temperaturen sehr große Verweilzeiten

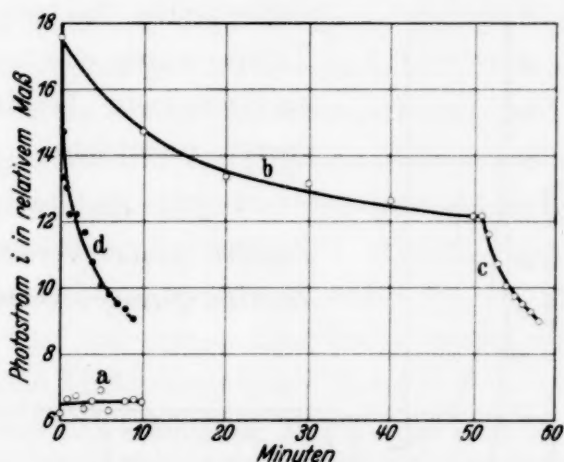


Fig. 9. Zeitliche Änderung des mit rotem Licht an einer gekühlten Kalium-Naphthalin-Kaliumkathode erhaltenen Photostroms ohne (a) und nach (b, c, d) vorhergehender UV-Bestrahlung; Kurve b ohne Zwischenbelichtung mit rotem Licht; Kurven c und d mit Zwischenbelichtung.

¹⁾ Der experimentelle Nachweis, daß bei Erwärmung und bei Rotausleuchtung der vorher in gleicher Weise angeregten Kathode dieselbe Elektronenmenge emittiert wird, ist in dem oben zitierten Artikel der Jubiläums-Festschrift der Technischen Hochschule Breslau enthalten.

besitzen, so daß sie mehrere Stunden im angeregten Zustand verharren und auf diese Weise Anregungsenergie aufspeichern können. Erst durch einen Wärmestoß oder durch Rotbestrahlung werden sie veranlaßt, ihre Anregungsenergie an Elektronen abzugeben, die dann die Kathodenoberfläche verlassen, da sie die aufgenommene Anregungsenergie befähigt, die Austrittsarbeit zu leisten¹⁾. Die übrigen Licht absorbierenden Zentren werden jedoch auch bei tiefen Temperaturen eine geringe Verweilzeit besitzen und die aufgenommene Lichtenergie momentan in Elektronenenergie umsetzen.

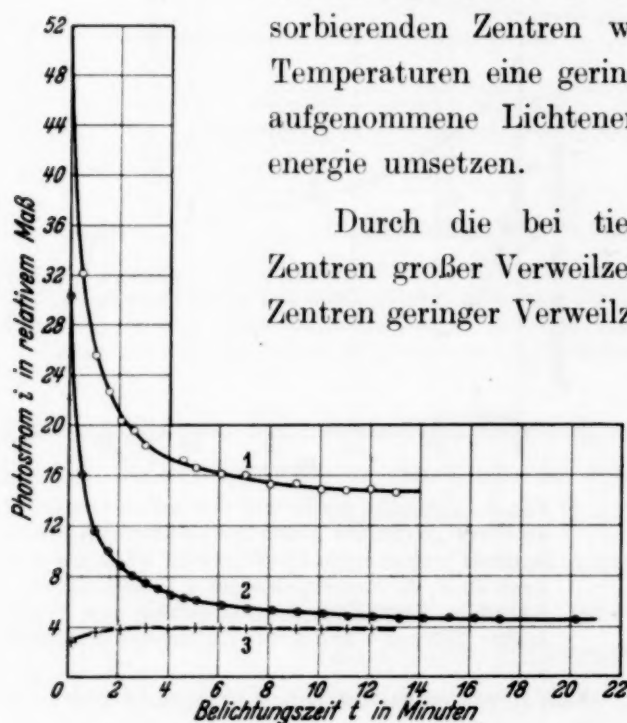


Fig. 10. Kurve 1 und 2: Zeitliche Abnahme des mit rotem Licht erhaltenen Photostroms einer durch kurzwellige Bestrahlung angeregten gekühlten Kalium-Naphthalinkathode bei verschiedenen Intensitäten des roten Lichtes. Kurve 3: Mit rotem Licht erhaltener Photostrom ohne vorhergehende kurzwellige Bestrahlung, Intensität des roten Lichtes gleich der bei Kurve 2.

kleine Verweilzeit besitzen. Da dies nicht zu beobachten ist, der Photostrom vielmehr erst während der Energieaufnahme aus dem bestrahlenden Licht absinkt, muß man annehmen, daß auch das Emissionsvermögen der Zentren kleiner Verweilzeit durch die Anregung der Zentren großer Verweilzeit herabgemindert wird, so daß man also mit dem Ermüdungseffekt zunächst die Abnahme des Emissionsvermögens der Zentren kleiner Verweilzeit mißt und damit indirekt die relative Zahl der angeregten

¹⁾ Es wäre jedoch auch denkbar, daß die *Elektronen* durch einen Wärmestoß oder Rotbestrahlung in die Lage versetzt werden, die Energie der angeregten Zentren aufnehmen zu können.

Zentren großer Verweilzeit, falls jene Abnahme proportional der Zahl dieser Zentren ist.

Dieser Erklärung scheint zunächst die Tatsache zu widersprechen, daß der Photostrom bei Zimmertemperatur, der in Fig. 5 rechts und links der einzelnen Kurven eingetragen ist, nicht größer ist, als der anfängliche Elektronenstrom bei der Temperatur der flüssigen Luft, bei der die Zentren großer Verweilzeit für die Emission fortfallen würden. Es ist jedoch sehr wohl möglich, daß deren Zahl so klein ist, daß sich der von ihnen bei Zimmertemperatur zusätzlich gelieferte Strom prozentual nicht bemerkbar macht. Trotzdem könnten sie im angeregten Zustand die Emissionsfähigkeit der Zentren geringer Verweilzeit bei tiefer Temperatur merkbar herabsetzen¹⁾.

Um die Brauchbarkeit der gegebenen Erklärung zu prüfen, haben wir versucht, den *Ermüdungsvorgang* und das *zeitliche Absinken der zusätzlichen Emission bei Rotbelichtung* der angeregten Oberfläche *quantitativ* darzustellen²⁾. Nimmt der anfängliche Photostrom i_0 zur Zeit $t = 0$ durch die Bestrahlung mit dem Lichte eines der selektiven Maxima bis auf den Endwert i_∞ ab, so ist die Abnahme $i_0 - i_\infty$ nach unseren obigen Vorstellungen proportional der Zahl der nach $t = \infty$ angeregten und damit der zu Anfang vorhandenen anregbaren Zentren. Die jeweilige Abnahme $i_0 - i$ des Photostromes ist proportional der Anzahl der zur Zeit t jeweils angeregten Zentren und die jeweils vorhandene Differenz $i - i_\infty$ ist der zur Zeit t noch vorhandenen Zahl anregbarer Zentren proportional.

Da es sich bei der *Anregung* um einen *monomolekularen* Vorgang handelt, ist die zeitliche Verminderung der Zahl *anregbarer* Zentren proportional der zur Zeit t noch vorhandenen Zentrenzahl, also

$$\frac{d(i - i_\infty)}{dt} = -k_1 \cdot (i - i_\infty). \quad (1)$$

Die Integration dieser Gleichung ergibt für die Abhängigkeit der Photoemission von der Belichtungsdauer bei Bestrahlung mit dem Lichte eines der Maxima

$$i - i_\infty = (i_0 - i_\infty) \cdot e^{-k_1 t}, \quad (2)$$

da zur Zeit $t = 0$ i gleich i_0 ist.

¹⁾ Außerdem wird die Emissionsfähigkeit an den Stellen der Maxima durch Temperaturerniedrigung *erhöht*, wie die Empfindlichkeitskurven in den Fig. 14 und 15 erkennen lassen. — ²⁾ Auch experimentell läßt sich diese Erklärung noch weiter prüfen. So sollte die Zahl der Zentren großer Verweilzeit mit abnehmender Temperatur anwachsen; in der Tat nimmt der Ermüdungseffekt noch beträchtlich zu, wenn man von 83° auf 20° abs. abkühlt. Ferner sollte die Zusatzenergie der *zusätzlichen* Elektronen bei Rotbestrahlung der angeregten Oberfläche gleich der Anregungsenergie sein; auch dies ist, soweit man vorläufigen Versuchen entnehmen kann, der Fall.

Bei der *Rotausleuchtung* müßte die Abgabe der Anregungsenergie an ein Elektron und damit die zusätzliche Emission durch den Zusammenstoß eines angeregten Zentrums und eines Elektrons erfolgen. Die Zahl der zur Zeit t noch vorhandenen durch solche Prozesse emittierbaren Elektronen ist proportional $i - i_\infty$, wenn i jetzt den Photostrom bei der Rotausleuchtung bedeutet. Auch die Zahl der zur Zeit t noch vorhandenen angeregten Zentren ist $i - i_\infty$ proportional. Da nun die zeitliche Verminderung der zur Zeit t vorhandenen *angeregten* Zentren $\frac{d(i - i_\infty)}{dt}$ bei dem *bimolekularen* Prozeß der Ausleuchtung sowohl der vorhandenen Zentrenzahl als auch der Zahl emittierbarer Elektronen proportional ist, folgt

$$\frac{d(i - i_\infty)}{dt} = -k_2 (i - i_\infty)^2. \quad (3)$$

Durch Integration dieser Gleichung erhält man für die zeitliche Abnahme der zusätzlichen Emission bei Rotausleuchtung der angeregten Oberfläche die Beziehung

$$i - i_\infty = \frac{1}{k_2 t + \frac{1}{i_0 - i_\infty}}. \quad (4)$$

Die Brauchbarkeit der Gleichungen (2) und (4) prüften wir, indem wir die Ermüdungs- und Ausleuchtungskurven der Kalium-Naphthalin-Kaliumoberflächen durch beide Gleichungen darzustellen versuchten. In den Fig. 11 bis 13 sind jedesmal in der unteren Hälfte die nach Gleichung (2) berechnete Exponentialfunktion und die beobachteten Meßpunkte, in der oberen Hälfte die nach Gleichung (4) berechnete quadratische Funktion und die Meßpunkte eingetragen.

Wie Fig. 11 erkennen läßt, vermag man die *Ermüdung* bei Bestrahlung mit dem Lichte (420 m μ) des langwelligen Maximums am besten mittels der *Exponentialfunktion* wiederzugeben; der quadratischen Funktion schmiegen sich die Meßpunkte nur in einem begrenzten Bereiche an. Auch die Ermüdung durch Bestrahlung mit dem Lichte des kurzwelligen Maximums gehorcht der Exponentialfunktion, wie Fig. 12 zeigt.

Die *Ausleuchtung* der angeregten Zentren durch Rotbestrahlung läßt sich hingegen am besten mit Hilfe der *quadratischen* Funktion darstellen, die sich den Meßpunkten ausgezeichnet anpaßt, wie man aus Fig. 13 ersieht. Der Wert $i_\infty = 3,87$, dem i für $t = \infty$ zustrebt, stimmt mit dem direkt gemessenen, der ohne vorhergehende kurzwellige Bestrahlung erhalten wurde (Kurve 3 in Fig. 10) überein.

Unsere obigen Vorstellungen haben durch diese Überlegungen an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Es ist natürlich möglich, daß sie in Einzelheiten noch geändert werden müssen. Man könnte sich die Energieaufnahme und -abgabe z. B. auch mit einem rein *photochemischen* Vorgang gekoppelt denken, etwa durch die Dissoziation von Molekeln unter der Einwirkung der Strahlung der Maxima und die Wiedervereinigung der Dissoziationsprodukte unter dem Einfluß eines Wärmestoßes oder der Rotbestrahlung. Bei der Wiedervereinigung würde die Dissoziationsenergie an Elektronen abgegeben, die nunmehr die Austrittsarbeit zu leisten vermögen und deshalb die Kathodenoberfläche verlassen; in ähnlicher Weise, wie bei gewissen chemischen Prozessen freie Elektronen auftreten¹⁾.

Man könnte vermuten, daß ein engerer Zusammenhang bestünde zwischen dem geschilderten Anregungseffekt und den von De Boer und Teves bei Zimmertemperatur beobachteten²⁾ Ermüdungserscheinungen an zusammengesetzten Photokathoden mit Cäsiumoxyd-Zwischenschichten und eingelagerten Cäsiumatomen. Dies scheint jedoch nicht der Fall zu sein. Die Empfindlichkeit der Photokathoden von De Boer und Teves nimmt zwar auch bei Belichtung ab, jedoch nur von 600 bis 700 m μ an nach langen Wellen zu bei Bestrahlung mit weißem Licht. Die Ermüdung ist bei größerem Stromdurchgang deutlicher als bei geringerer Stromentnahme, sie ist stark spannungsabhängig und um so kräftiger, je kurz-

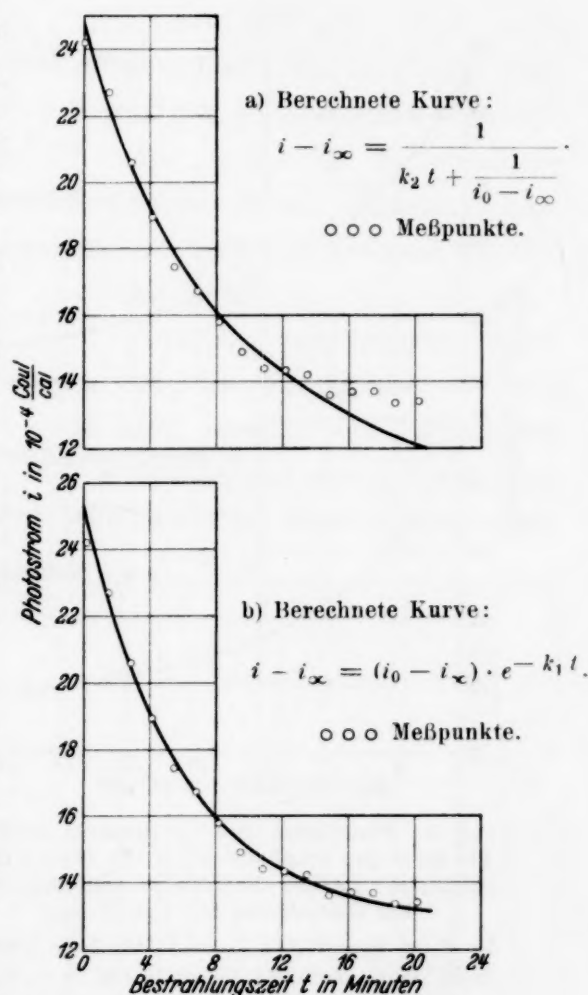


Fig. 11. Berechnete und beobachtete zeitliche Abnahme der Empfindlichkeit für 420 m μ einer gekühlten Kalium-Naphthalin-Kaliumkathode bei Bestrahlung mit $\lambda = 420$ m μ .

In a) ist $i_0 = 25,08$, $i_{\infty} = 6,52$, $k_2 = 0,00624$; in b) ist $i_0 = 25,33$, $i_{\infty} = 12,83$; $k_1 = 0,1716$ (wobei als Einheit der Empfindlichkeit 10^{-4} Coul/cal verwendet ist).

¹⁾ Vgl. F. Haber u. G. Just, ZS. f. Elektrochem. **16**, 275, 1910; **20**, 494, 1914. — ²⁾ J. H. de Boer u. M. C. Teves, ZS. f. Phys. **74**, 604, 1932.

welliger das bestrahlende Licht ist. Das spektrale Maximum zeichnet sich in keiner Weise durch einen besonders starken Ermüdungseinfluß aus.

Wahrscheinlich ist dieser Ermüdungseffekt auf den inneren Photoeffekt in der Oxydzwischenschicht zurückzuführen. In dieser werden

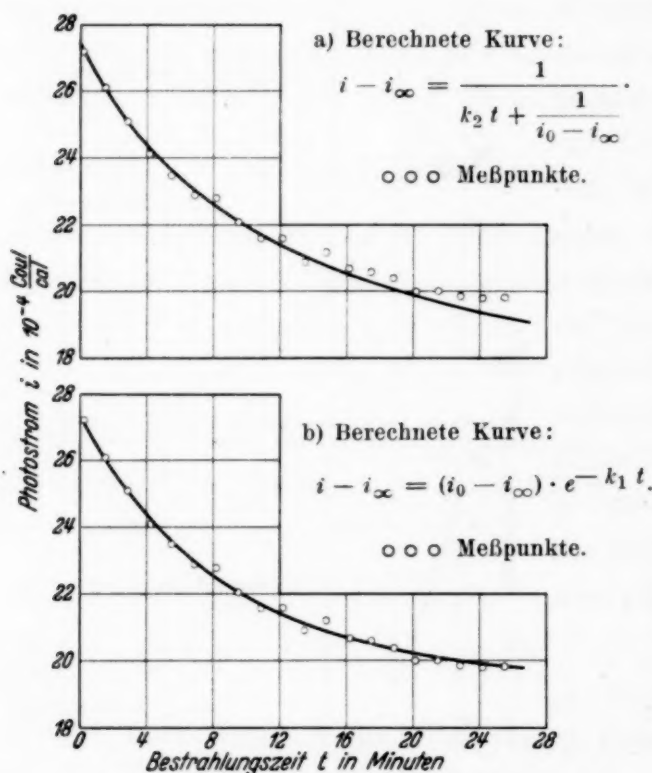


Fig. 12. Berechnete und beobachtete zeitliche Abnahme der Empfindlichkeit für 297 mμ einer gekühlten Kalium-Naphthalin-Kaliumkathode bei Bestrahlung mit $\lambda = 297 \text{ m}\mu$.

In a) ist $i_0 = 27,38$; $i_{\infty} = 15,34$; $k_2 = 0,00681$; in b) ist $i_0 = 27,26$; $i_{\infty} = 19,43$; $k_1 = 0,1143$ (wobei als Einheit der Empfindlichkeit 10^{-4} Coul/cal verwendet ist).

durch die geringere Beweglichkeit zu erklären, welche die Neutralisation der positiven Restladungen verzögert.

e) Der Einfluß der Temperatur auf die Form der Empfindlichkeitskurve zusammengesetzter Photokathoden. Die Auslöschung der angeregten Zentren durch Rotbestrahlung ermöglicht die Untersuchung der Veränderung der Empfindlichkeitskurve einer zusammengesetzten Photokathode durch Abkühlung auf tiefe Temperaturen. Während wir vor dem Auffinden des Anregungseffektes bei der Temperatur der flüssigen Luft unübersichtliche und nicht reproduzierbare Werte für die spektrale Empfindlichkeit erhielten, waren die Resultate einwandfrei, nachdem wir erkannt hatten, daß man die Anregung durch Verwendung geringer Lichtintensitäten

durch die Belichtung Elektronen freigemacht, die beim Abwandern positive Restladungen zurücklassen. Durch einen solchen Vorgang ist die Strom- und Spannungsabhängigkeit ohne weiteres zu erklären. Auch der Einfluß der Wellenlänge ist verständlich; denn der innere Photoeffekt in der Zwischenschicht ist für blaues Licht stärker als für rotes und andererseits werden die langsamen äußeren Photoelektronen in der Nähe der langwelligen Grenze durch positive Restladungen stärker zurückgehalten, als die durch kurzwelliges Licht ausgelöst. Die von De Boer und Teves gefundene stärkere Ermüdung bei niedriger Temperatur ist

möglichst herabdrücken und die Kathode nach jeder Messung durch Rotbestrahlung in den Ausgangszustand zurückversetzen muß. Hierbei ergaben sich z. B. für die Empfindlichkeit einer Kalium-Naphthalinkathode bei $\lambda = 297 \text{ m}\mu$ nacheinander die folgenden Werte in 10^{-4} Coul/cal : bei 83° abs.

62,2; bei 293° abs. 49,9; bei 83° abs. 62,8; bei 293° abs. 50,6; bei 83° abs. 63,4; bei 293° abs. 50,0.

Die gesamten Empfindlichkeitswerte dieser Kalium-Naphthalinkathode bei 293 und 83° abs. enthält Tabelle 1.

Nach der langwelligen Grenze zu ist die Empfindlichkeit bei 83° abs. wegen der geringeren Wärmeenergie der Elektronen kleiner als bei Zimmertemperatur.

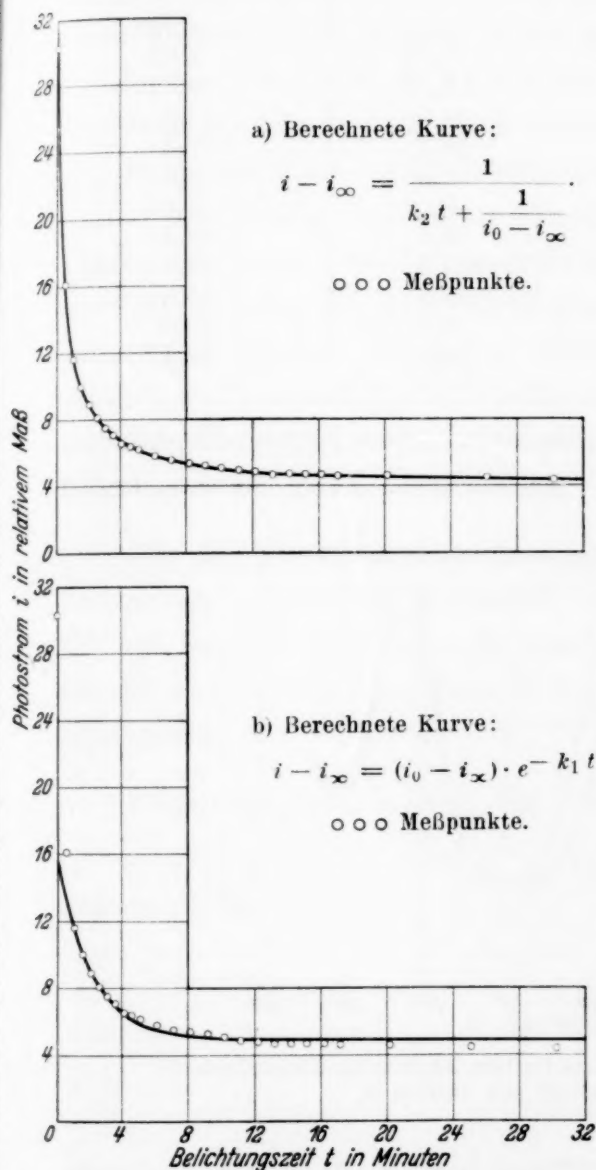


Fig. 13. Berechnete und beobachtete zeitliche Abnahme des mit rotem Licht erhaltenen relativen Photostroms bei Rotausleuchtung einer durch vorhergehende kurzwellige Bestrahlung angeregten gekühlten Kalium-Naphthalinkathode. In a) ist $i_0 = 31,41$; $i_\infty = 3,87$; $k_2 = 0,0770$; in b) ist $i_0 = 16,09$; $i_\infty = 4,92$; $k_1 = 0,4725$.

Das spektrale Maximum hingegen hebt sich bei der tiefen Temperatur steiler heraus als bei 293° abs. , wie man aus Fig. 14 ersieht. Eine Verschiebung des Maximums durch die Abkühlung ist nicht zu erkennen.

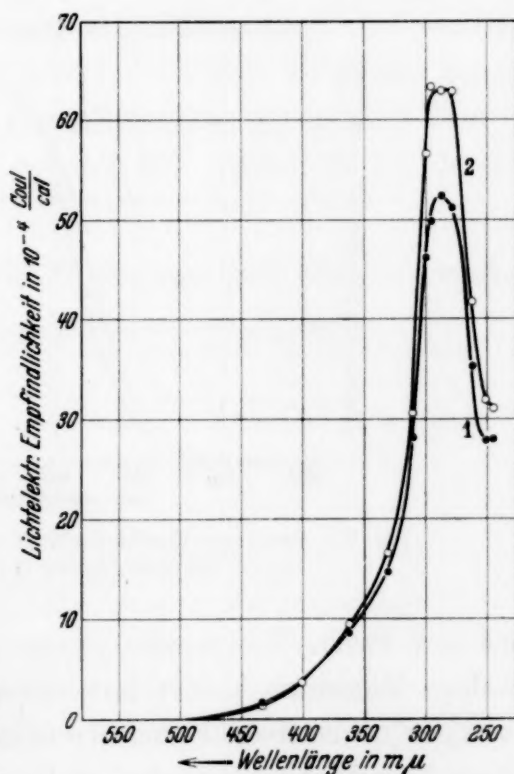


Fig. 14. Spektrale Empfindlichkeit einer Kalium-Naphthalinkathode bei 293° abs. (Kurve 1) und 83° abs. (Kurve 2).

Tabelle 1. Lichtelektrische Empfindlichkeit einer Kalium-Naphthalinkathode bei 293 und 83° abs.

Wellenlänge λ in $m\mu$	Lichtelektrische Empfindlichkeit in 10^{-4} Coul/cal bei			
	293° abs.	83° abs.	293° abs.	293° abs. (Mittelwerte)
435,8	1,72	1,49	1,71	1,71
404,7	3,90	3,69	3,95	3,93
365,5	8,97	9,56	8,56	8,77
334,1	14,7	16,7	15,0	14,9
313,2	28,2	30,7	28,3	28,3
302,2	46,1	56,7	46,6	46,4
296,7	50,6	63,4	50,0	50,3
289,3	52,6	62,9	52,6	52,6
280,3	51,5	62,8	51,1	51,3
265,5	35,2	41,8	35,7	35,5
254,0	28,0	32,2	28,0	28,0
248,2	28,4	31,3	27,8	28,1

In Fig. 15 sind die Empfindlichkeitskurven einer Kalium-Naphthalin-Kaliumkathode bei 293 und 83° abs. eingezeichnet. Beide Maxima treten

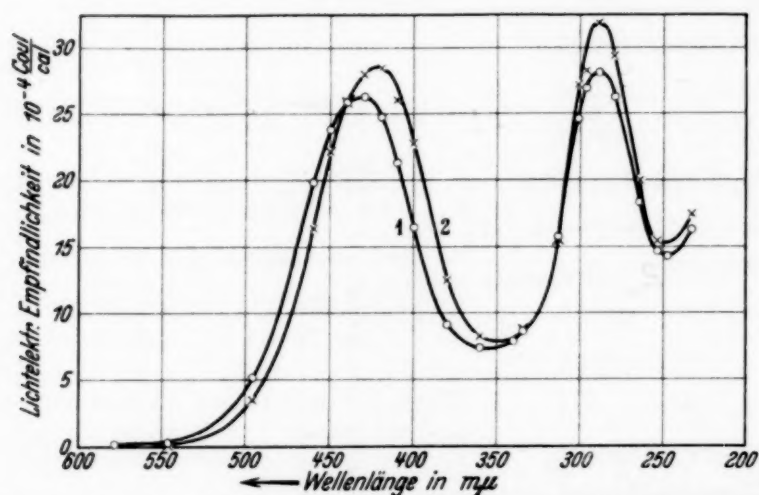


Fig. 15. Spektrale Empfindlichkeit einer Kalium-Naphthalin-Kaliumkathode bei 293° (Kurve 1) und 83° abs. (Kurve 2).

bei der tiefen Temperatur etwas kräftiger hervor. Während das kurzwellige Maximum wieder fast unverschoben geblieben ist, zeigt das langwellige eine deutliche *Verschiebung* nach kurzen Wellen um 10 $m\mu$ (0,07 Volt). Eine Verschiebung um den gleichen Energiebetrag hätte das kurzwellige Maximum von 290 bis 285 $m\mu$ rücken lassen, was sicher *nicht* eingetreten ist.

Das verschiedenartige Verhalten der beiden Maxima bei Abkühlung läßt vermuten, daß diese nicht denselben absorbierenden Zentren zuzuordnen sind, wie folgende Überlegung zeigt. Nach der heutigen Ansicht geben die spektralen Maxima Absorptionsbanden einzelner Zentren

der Kathodenoberfläche wieder. Die Verschiebung von Absorptionsbanden bestimmter Zentren eines festen Körpers durch Temperaturänderung ist nun nach Peierls in ähnlicher Weise von der Temperatur abhängig, wie die thermische Energie ihrer Umgebung, der sie in guter Annäherung proportional angenommen werden kann¹⁾. Erfährt eine Absorptionsbande *keine* Verschiebung durch Abkühlung, so ist also die thermische Energie der die absorbierenden Zentren umgebenden Teilchen in dem betreffenden Temperaturgebiet bereits stark abgesunken, d. h. diese Teilchen besitzen eine hohe thermische Schwingungsfrequenz, wie wir aus dem Temperaturverlauf der spezifischen Wärme wissen. Andererseits sollte eine Absorptionsbande, die noch eine Temperaturverschiebung zeigt, Zentren zugeordnet werden, die von langsam schwingenden Teilchen umgeben sind. Da in unserem Falle das langwellige Maximum eine Temperaturverschiebung erfährt, das kurzwellige nicht, sollte man also die beiden spektralen Maxima auf das Vorhandensein von *zwei* Arten absorbierender Zentren zurückführen.

Für die Unterstützung mit experimentellen Hilfsmitteln sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu Dank verpflichtet; außerdem dankt der eine von uns (D.) dem „Sir James Caird Travelling Scholarship Trust“ für die Bewilligung eines Stipendiums, das ihm den Aufenthalt in Breslau ermöglichte.

Physikal.-chem. Institut der Techn. Hochschule und der Universität.

¹⁾ R. Peierls, Ann. d. Phys. (5) **13**, 905, 1932; vgl. auch O. Deutschbein, ebenda (5) **20**, 828, 1934.

Untersuchungen über Elektrophotophorese an Antimon.

Von **Gisela Isser** und **Alfred Lustig** in Wien.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 14. März 1935.)

Unter Elektrophotophorese versteht man die von Ehrenhaft und seinen Mitarbeitern untersuchte Erscheinung, daß ungeladene submikroskopische Probekörper in einem intensiven Lichtstrahl unter Einwirkung eines elektrischen Feldes Bewegungen in der Feldrichtung oder entgegengesetzt zeigen. In vorliegender Arbeit wurde diese Erscheinung an Antimonpartikeln eingehend untersucht. Ähnlich wie bei den Messungen von Selner an Tellur, nimmt auch hier an Antimon die elektrophotophoretische Geschwindigkeit mit steigender Feldstärke zu und erreicht einen Sättigungswert. Eine eingehende Untersuchung der Sättigung bis zu Feldstärken von 85 absoluten elst. Einheiten ergab eine völlige Konstanz der elektrophotophoretischen Geschwindigkeit im Sättigungsgebiet. Ferner wurde gefunden, daß bei der Variation der Lichtintensität eine merkliche Unstetigkeit der Änderung der elektrophotophoretischen Geschwindigkeit nicht auftritt. Messungen im ultraroten Licht zeigen ebenfalls den elektrophotophoretischen Effekt in starkem Maße. Die Untersuchungen der Abhängigkeit der elektrophotophoretischen Kraft vom Gasdruck lieferten bei Antimon ganz ähnliche Resultate, wie sie seinerzeit an Tellur gefunden worden waren. Aus der Konstanz der Elektrophotophorese bei höheren Feldstärken, aus der stetigen Abhängigkeit von der Lichtintensität, sowie aus dem Vorhandensein des Effektes auch bei Verwendung ultraroten Lichtes, muß geschlossen werden, daß die Erklärung der Elektrophotophorese als Bewegung von Probekörpern, die von einer Ionenwolke umgeben sind, mit den Experimenten in Widerspruch steht.

I. Einleitung.

Die Erscheinung, daß ungeladene submikroskopische Partikeln in einem konzentrierten Lichtstrahl bei Anlegen eines elektrischen Feldes sich in oder gegen die Feldrichtung bewegen¹⁾, wurde von Ehrenhaft Elektrophotophorese genannt. Später wurden nun verschiedene Substanzen auf diese Erscheinung hin untersucht. Dabei ergab sich, daß nicht alle Materialien diese Erscheinung zeigen. Selner²⁾ untersuchte systematisch eine größere Anzahl von Materialien daraufhin, ob sie Elektrophotophorese aufweisen. Bis jetzt wurde der Effekt gefunden an Se, Te, J, Sb, Bi, As,

¹⁾ G. Placzek, ZS. f. Phys. **49**, 601, 1928; F. Ehrenhaft, Phys. ZS. **31**, 478, 1930 und C. R. **196**, 263, 1930; F. Ehrenhaft, M. Reiss u. E. Wasser, ZS. f. Phys. **60**, 754, 1930. Vergleiche auch die schon viel früher erschienene Mitteilung von F. Ehrenhaft u. K. Konstantinowsky, Anz. d. Wien. Akad. d. Wiss. Nr. 9 vom 18. März 1920, in der es heißt: „Denn ein Probekörper, der durch Gravitations- oder elektrische Kräfte quer durch einen Lichtstrahl gezogen wird, wird beim Eintritt in den Lichtstrahl in seiner Bewegung gehemmt und beim Verlassen desselben beschleunigt“. — ²⁾ P. Selner, ZS. f. Phys. **71**, 658, 1931.

Fe, Ni. Keinen Effekt beobachtete man bei der Prüfung von Öl, S, P, verdampftem Salmiak und Hg¹⁾. Ferner untersuchte Selner an Te, einem Material, das schon bei geringer Feldstärke einen starken elektrophotophoretischen Effekt zeigt, die Abhängigkeit der auftretenden Kraft von der Feldstärke. Er fand, daß die Geschwindigkeit der Bewegung bei konstanter Beleuchtung mit wachsender elektrischer Feldstärke zunimmt, aber nicht proportional der Feldstärke, sondern bei einer bestimmten Größe der Feldstärke einem Sättigungswert zustrebt. Von Wilflinger²⁾ wurde die Abhängigkeit der Elektrophotophorese von der Lichtintensität und vom Gasdruck untersucht. Sie verwendete als Untersuchungsmaterial ebenfalls Tellur. Die Versuche ergaben, daß die elektrophotophoretische Kraft bei einem bestimmten Gasdruck ein Maximum aufweist. Weiter wurde aus diesen Messungen gefolgert, daß die elektrophotophoretische Kraft im untersuchten Intensitätsbereich der Lichtintensität proportional ist. Wilflinger versuchte auch die Größe der Feldstärke, bei der die elektrophotophoretische Kraft ihren Sättigungswert erreicht, in ihrer Abhängigkeit vom Gasdruck zu bestimmen. Die Sättigungsfeldstärke ergab sich bei ein und demselben Probekörper als unabhängig vom Druck.

Die Versuche über Elektrophotophorese wurden entweder an solchen Probekörpern vorgenommen, die gewöhnliche Photophorese³⁾, das ist die Bewegung in oder entgegengesetzt der Richtung des Lichtes, fast gar nicht oder nur schwach zeigten, oder aber man mußte, wenn der Probekörper merkliche Photophorese zeigte, diese dadurch kompensieren, daß man von beiden Seiten gleichzeitig mit intensivem Licht beleuchtete.

Wenn schon die Ausdeutung der gewöhnlichen Photophorese auf außerordentliche Schwierigkeiten stößt und diese Erscheinung nicht einmal qualitativ in befriedigender Weise erklärt werden konnte, so gilt dies in wesentlich erhöhtem Maße für die Erscheinung der Elektrophotophorese. Es existieren bis jetzt zwei grundsätzlich verschiedene Arten der theoretischen Deutung der Elektrophotophorese. So wie man versucht hatte, die gewöhnliche Photophorese als Radiometerwirkung auszudeuten, so versuchte man dies auch mit der Elektrophotophorese. Hierzu mußte man nun ad hoc eine allerdings experimentell noch nicht begründete Zusatzannahme treffen, daß nämlich der sogenannte Akkommodationskoeffizient in einem elektrischen Felde eine Änderung erfährt⁴⁾.

¹⁾ Eine Zusammenfassung des gesamten experimentellen und theoretischen Materials findet sich bei M. Reiss, Phys. ZS. **33**, 197, 1932. — ²⁾ E. Wilflinger, ZS. f. Phys. **71**, 666, 1931. — ³⁾ F. Ehrenhaft, Wiener Ber. **119** [2a], 835, 1910. — ⁴⁾ F. Ehrenhaft, M. Reiss, E. Wasser, ZS. f. Phys. **67**, 519, 1931.

Eine zweite, ganz anders geartete Ausdeutung der Elektrophotophorese, die gleichzeitig auch das Auftreten von Ladungen kleiner als das Elektron erklären soll, stammt von Sitte¹⁾. Sitte nimmt an, daß das intensive Licht eine Elektronenemission des Probekörpers durch Photoeffekt oder durch glühelektrischen Effekt hervorrufe, die des weiteren die Bildung einer Ionenwolke in der Umgebung des Probekörpers zur Folge habe. Erstens soll nach Sitte diese Ionenwolke, analog den Ionenkräften in der Theorie der starken Elektrolyte, die Beweglichkeit des Probekörpers verkleinern, zweitens soll die bei den Experimenten wirksame elektrische Ladung die Gesamtladung des Probekörpers und der Ionenwolke darstellen. Die Elektrophotophorese soll nun so zustande kommen, daß eine erhöhte Elektronenemission erfolgt, wenn der im schwachen Licht ungeladene Probekörper in den intensiven Lichtstrahl kommt; dadurch würde eine Veränderung der Gesamtladung (Ladung plus Ionenwolke) hervorgerufen. Der Probekörper läuft daher im Felde wie ein gewöhnlich geladenes Teilchen. Die Erscheinung der Sättigung erklärt Sitte dadurch, daß bei steigender Feldstärke die Ionenwolke immer weiter und weiter abgeschleppt und infolge der stärkeren Wirksamkeit der Ionenwolke die Beweglichkeit des Probekörpers immer mehr und mehr verkleinert wird. Wenn das intensive Licht ausgeschaltet wird, soll der Probekörper zu seinem früheren Gleichgewichtszustand, das ist Gesamtladung gleich Null, zurückkehren. Auf die Umstände, die der Annahme einer Ionenwolke um den Probekörper und der ihr zugeschriebenen Wirkung entgegenstehen, soll hier nicht näher eingegangen werden, da dies bereits an anderen Orten ausführlich besprochen wurde²⁾. Wie weit aber die vorliegenden Versuche, insbesondere, was die Deutung der Elektrophotophorese betrifft, mit der von Sitte vertretenen Anschauung vereinbar sind, wird an der betreffenden Stelle ausgeführt werden.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war es vor allem, quantitative Untersuchungen der Elektrophotophorese an einem anderen Material als Tellur durchzuführen. Ferner sollten genauere Untersuchungen der Erscheinung der Sättigung vorgenommen, sowie Beobachtungen mit ultrarotem Licht angestellt werden. Schließlich sollten auch gewisse Versuche gemacht werden, die einen Anhaltspunkt für die Brauchbarkeit der ionentheoretischen Erklärung für das Zustandekommen des Effektes ergeben.

¹⁾ K. Sitte, Phys. ZS. **34**, 473, 1933. — ²⁾ A. Lustig u. M. Reiss, Phys. ZS. **35**, 340, 1934; vgl. auch K. Sitte, ebenda **35**, 345, 1934.

II. Versuchsanordnung.

Die Messungen wurden an einer Ehrenhaftschen Versuchsanordnung zur Beobachtung submikroskopischer Teilchen durchgeführt. Von einer genauen Beschreibung der Apparatur soll abgesehen werden, da eine solche an zahlreichen Orten bereits erfolgt ist¹⁾. Der verwendete Kondensator hatte Messingplatten von 9 mm Durchmesser, die eine Distanz von 2,257 mm bis einschließlich Partikel 106 hatten. Während der Messung der Probekörper 108 bis 113 betrug die Plattendistanz 0,97 mm, bei den Probekörpern 116 bis 121 bloß 0,457 mm.

Als Lichtquelle wurden kurzfädige Glühlampen (600 Watt) benutzt. Als Beleuchtungsobjektive und als Beobachtungsobjektiv dienten Objektive Reichert 3, als Beobachtungsokular ein Zeiss 4, das mit einem Raster versehen war, dessen Teilungsstriche einem Abstand von $10,8 \cdot 10^{-3}$ cm entsprachen. Als Suspensionsmittel wurde Stickstoff verwendet, der käuflichen Stahlbomben entnommen wurde und eine komplette Gasreinigungsanlage zu passieren hatte. Ebenso war es in bekannter Weise möglich, den Gasdruck im Kondensator stufenweise von Atmosphärendruck bis zu tieferen Drucken und wieder zurück zu verändern. Zur Herstellung der Teilchen wurde chemisch reines Antimon (Kahlbaum-Präparat) verwendet, das in einem Quarzröhrchen erhitzt wurde. Die verdampfte Substanz kondensiert im Gase und durch einen langsamen Gasstrom gelangen die Partikeln in den Kondensator²⁾.

III. Meßmethode.

Wegen der Schwankungen infolge der Brownschen Bewegung wurde immer aus je 20 Zeiten die Geschwindigkeit berechnet. Zuerst wurden von jeder Partikel im intensiven Lichte Fallzeiten und dann Steigzeiten im elektrischen Felde bei verschiedenen Feldstärken gemessen, und zwar so, daß bei einer bestimmten Feldstärke mit der Messung begonnen und diese dann bei einer Anzahl von größeren und zurückgehend wieder bei einer Anzahl von kleineren Feldstärken weiter durchgeführt wurde. Außerdem wurden in der Mitte und am Ende jeder Messung, soweit die Partikel nicht verlorengegangen war, nochmals Fallzeiten gemessen. Wenn nämlich die Fallzeiten am Ende der Messung mit denen am Anfang übereinstimmten, ist dies ein Beweis dafür, daß sich die Masse des Probekörpers während der Messung nicht geändert hat.

¹⁾ Vgl. z. B. A. Lustig u. A. Söllner, ZS. f. Phys. **79**, 823, 1932. —

²⁾ Frau Dr. E. Schneyer danken wir bestens für ihre Hilfe bei den Messungen.

Folgende bekannte Formeln ermöglichten die Auswertung der experimentellen Resultate: Geschwindigkeit v ist gleich wirkender Kraft P mal der Beweglichkeit B des Probekörpers. $v = P \cdot B$.

Für den Fall der freien Fallgeschwindigkeit erhalten wir dann die Formel $v_f = B \cdot mg$.

Für die Elektrophotophorese, die entgegengesetzt der Schwerkraft gerichtet ist, läßt sich die Steiggeschwindigkeit durch $v_{st} = B(K - mg)$ ausdrücken, wobei K die elektrophotophoretische Kraft bedeutet.

Bei den Messungen bei ein und demselben Druck (Atmosphärendruck) wurde die Größe $B \cdot K = v_{elph}$ als Maß für die Elektrophotophorese verwendet. Sie ist gleich dem von der Elektrophotophorese herrührenden Geschwindigkeitsanteil. Es ist $B \cdot K = v_f + v_{st}$.

Die Abhängigkeit der Größe v_{elph} von der Feldstärke wurde graphisch festgehalten; diese Größe ergibt, da B bei ein und demselben Gasdruck konstant ist, bis auf diese multiplikative Konstante B nichts anderes als die Abhängigkeit der elektrophotophoretischen Kraft von der Feldstärke.

IV. Besprechung der Messungen.

Abhängigkeit der elektrophotophoretischen Kraft von der Feldstärke. Die Messungen an ungeladenen Antimonpartikeln bei verschiedenen elektrischen Feldstärken gaben ähnliche Resultate wie die Messungen von Selner¹⁾ an Tellur. Bei kleinen Feldstärken steigt die elektrophotophoretische Kraft mit wachsender Feldstärke stark an, dann wird der Anstieg mit steigender Feldstärke flacher und scheint einer Sättigung zuzustreben.

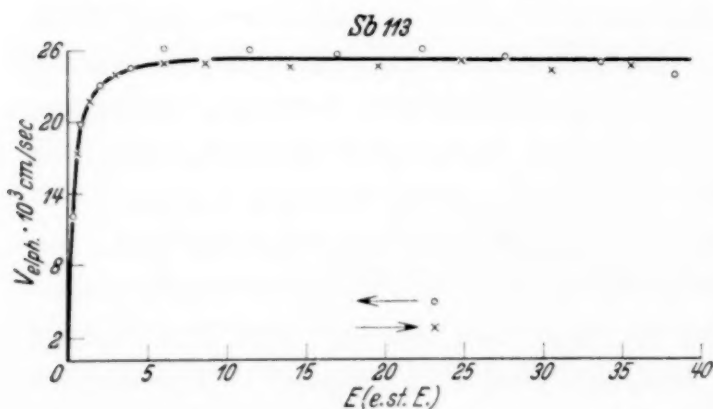


Fig. 1.

Es war nun wichtig festzustellen, ob es sich hier wirklich um eine Sättigungserscheinung handelt. Es war daher notwendig, bei den Messungen möglichst hohe Feldstärken zu verwenden. Mangels einer höheren Spannungsquelle wurde die Erhöhung der

Feldstärke durch Verkleinern der Plattendistanz des Kondensators auf 0,97 bzw. 0,457 mm erreicht. Die höchste bei diesen Messungen er-

¹⁾ P. Selner, a. a. O.

reichte Feldstärke betrug etwa 85 absolute elektrostatische Einheiten, das sind also ungefähr 25000 Volt/cm. Diese Messungen ergaben eine innerhalb der Meßfehler völlige Konstanz der elektrophotophoretischen Kraft im Gebiete zwischen 10 und 85 elektrostatischen Einheiten. Der

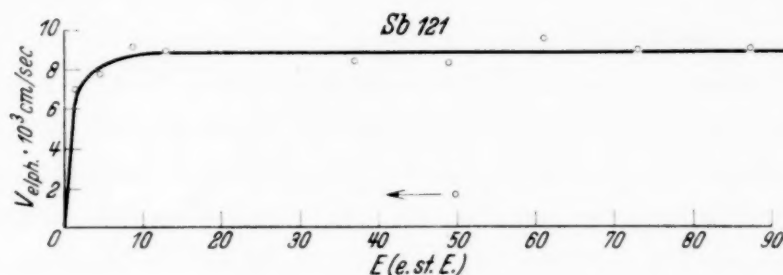


Fig. 2.

Raumersparnis wegen seien im folgenden aus dem umfangreichen Material nur zwei Kurven wiedergegeben, aus denen das obige Ergebnis klar hervorgeht (Fig. 1 und 2).

Die Tatsache, daß, wie dies aus den Messungen hervorgeht, die elektrophotophoretische Kraft bei hohen Feldstärken konstant ist, läßt es sehr wahrscheinlich erscheinen, daß der eingangs besprochene ionentheoretische Ausdeutungsversuch für die ganze Erscheinung nicht brauchbar ist. Wäre nämlich die Elektrophotophorese nichts anderes wie eine Bewegung eines geladenen Teilchens im elektrischen Felde, so müßte bei gleichbleibender Ladung die elektrophotophoretische Geschwindigkeit der Feldstärke proportional sein. Die Erscheinung der Sättigung sucht Sitte¹⁾ dadurch zu erklären, daß er annimmt, die den Probekörper umgebende Ionenwolke werde mit stärker werdendem Feld immer mehr und mehr abgeschleppt und hierdurch die Beweglichkeit des Probekörpers immer weiter und weiter verkleinert. Für die elektrophotophoretische Geschwindigkeit müßte gelten: $v_{\text{elph}} = eEB$ (e = Ladung, E = Feldstärke). Experimentell ergibt sich, daß dieser Ausdruck für die hohen Feldstärken von der Feldstärke unabhängig ist, das hieße aber, daß das Produkt aus Ladung mal Beweglichkeit bei hohen Feldstärken immer der Feldstärke umgekehrt proportional ist. Nimmt man nur quantenhafte Ladungssprünge an, so erscheint es vollkommen unverständlich, wie eine derart einfache, experimentell gut reproduzierbare Beziehung zwischen Ladung und Beweglichkeit einerseits und äußerer Feldstärke andererseits zustande kommen soll. Hieraus erhellt wohl mit großer Deutlichkeit, daß die von Sitte gegebene Erklärung der Elektrophotophorese nicht in der Lage ist, den experimen-

¹⁾ K. Sitte, a. a. O.

tellen Ergebnissen gerecht zu werden. Aber darüber hinaus zeigen die Ergebnisse obiger Versuche, daß es sehr unwahrscheinlich ist, daß es sich bei der Elektrophotophorese überhaupt um ponderomotorische Wirkungen eines elektrischen Feldes auf geladene Teilchen handelt, auch wenn man annimmt, daß die Ladung nur während der Beleuchtung mit intensivem Licht von Null verschieden ist.

Untersuchungen bei verschiedenen Lichtintensitäten. Wilflinger¹⁾ hat durch eine stichprobenweise Überprüfung die Abhängigkeit der elektrophotophoretischen Kraft von der Lichtintensität das Resultat erhalten, daß die elektrophotophoretische Kraft der Lichtintensität proportional sei. Diese Untersuchung erfolgte so, daß einmal die elektrophotophoretische Geschwindigkeit desselben Teilchens bloß unter Bestrahlung mit der linken Lampe, hierauf unter Bestrahlung der rechten Lampe allein und schließlich bei Bestrahlung mit beiden Lampen gemessen wurde. Es zeigte sich, daß die elektrophotophoretische Kraft, die unter Wirkung beider Lampen resultierte, sich genau additiv zusammensetzte aus den Geschwindigkeiten, die durch die Wirkung jeder Lampe allein zustande kamen. Allerdings ist diese Tatsache kein stichhaltiger Beweis dafür, daß die elektrophotophoretische Kraft der Lichtintensität proportional ist, denn da man über den Mechanismus dieses Effektes so gut wie gar nichts weiß, konnte die oben erwähnte Additivität der Geschwindigkeit einfach darauf zurückzuführen sein, daß die Wirkung der Bestrahlung von links und die Wirkung der Bestrahlung von rechts zwei unabhängige ponderomotorische Kräfte erzeugen, die sich dann additiv überlagern. Es ist keineswegs von vornherein sicher, daß die Bestrahlung mit den Lampen von beiden Seiten in ihrer physikalischen Wirkung mit jener übereinstimmt, die eine einseitige Beleuchtung hätte, deren Intensität gleich der Summe der beiden Intensitäten ist, und deren Spektralverteilung dieselbe wäre. In der vorliegenden Arbeit mußte auf eine exakte Variation der Lichtintensität wegen der außerordentlichen experimentellen Schwierigkeiten verzichtet werden. Die einfachste Art, eine reproduzierbare Variation der Intensität durchzuführen, besteht darin, die Stromstärke der Lampen zu variieren. Natürlich ist dabei wegen der verschiedenen Glühtemperatur die Forderung gleicher Spektralverteilung keineswegs gewahrt, was aber für die Schlüsse, die aus diesen Versuchen gezogen werden sollen, belanglos ist.

Es wurden bei einigen Probekörpern bei einer bestimmten Feldstärke, die schon in der Sättigung lag, die Elektrophotophorese bei einer größeren Anzahl von Stromstärken der beleuchtenden Lampen gemessen. Dies

¹⁾ E. Wilflinger, a. a. O.

hatte den Zweck, zu untersuchen, ob die Abhängigkeit der Elektrophotophorese von der Lichtintensität eine innerhalb der Meßgenauigkeit stetige Funktion ergibt. Die Ergebnisse der Messungen an den Probekörpern 82 und 89, die in den folgenden Kurven (Fig. 3 und 4) wiedergegeben sind,

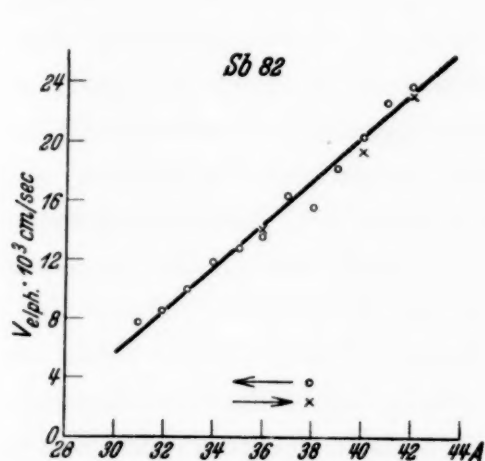


Fig. 3.

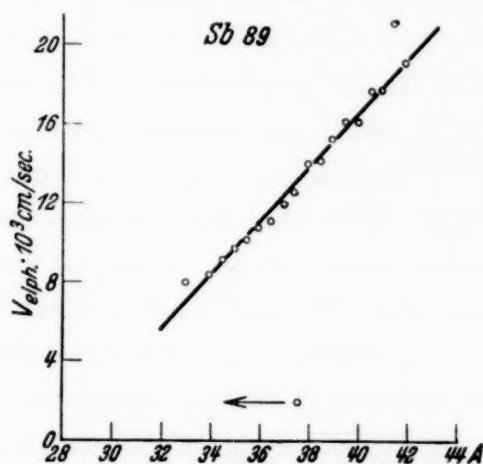


Fig. 4.

zeigen eine innerhalb der Meßfehler monotone und ohne merkliche Unstetigkeit behaftete Abhängigkeit der elektrophoretischen Geschwindigkeit von der Lichtintensität. Von dem Standpunkt des eingangs besprochenen ionentheoretischen Deutungsversuches der Elektrophotophorese als Bewegung geladener Probekörper in einem elektrischen Feld (wobei also eine Ladungsänderung nur Vielfache der Elektronenladung betragen könnte und eine Unstetigkeit in der Größe der elektrophoretischen Geschwindigkeit hervorrufen müßte), wäre aus dem Ergebnis obiger Versuche zu schließen, daß die Änderung der Elektrophotophorese mit der Lichtstärke im untersuchten Bereich lediglich auf die Änderung der Beweglichkeit des Probekörpers durch Änderung der Ionenwolke zurückgeführt werden kann. Dieser Annahme widerspricht jedoch die Tatsache, daß die freien Fallgeschwindigkeiten des Probekörpers bei den verschiedenen Lichtintensitäten keineswegs systematisch voneinander verschieden sind, oder, was dasselbe bedeutet, daß die Beweglichkeit bei Änderung der Lichtstärke ungeändert bleibt. Dieses Ergebnis scheint wohl ein wichtiges Argument gegen die Sittesche Hypothese darzustellen.

Untersuchungen im ultraroten Licht. Messungen im ultraroten Licht wurden unter anderem auch deswegen angestellt, weil in diesem Gebiet eine Photoemission des Probekörpers ziemlich unwahrscheinlich ist, und damit eine der Entstehungsmöglichkeiten der Ionenwolke im Sinne des Sitteschen Deutungsversuches wegfällt.

Eine eigene Lichtquelle, die ultrarotes Licht erzeugte, wurde nicht benutzt, sondern, da der ultrarote Anteil des Lichtes der verwendeten Glühlampen sehr groß war, wurde einfach ein Glasfilter verwendet, um das sichtbare Licht zu absorbieren. Von der einen Seite wurde mit intensivem Licht beleuchtet, auf der anderen Seite wurde schwaches, diffuses Licht mit Hilfe der Papierblenden hergestellt. Dieses schwache Licht diente als Hilfsbeleuchtung, da die Teilchen sonst nicht zu sehen gewesen wären. Zur Messung wurden Probekörper ohne merkliche Photo-phorese verwendet, da sonst infolge der einseitigen Beleuchtung mit starkem Licht der Probekörper aus der Mitte des Beobachtungsfeldes gelaufen wäre. Jedes Teilchen wurde mit und ohne Filter gemessen, derart, daß in den Strahlengang das Filter RG 7 von Schott & Gen., Jena, eingeführt oder wieder entfernt wurde. Dieses Filter absorbiert praktisch den gesamten Anteil des Spektrums der Glühlampe, der unter

einer Wellenlänge von etwa 750 m μ liegt.

Die nebenstehende Kurve (Fig. 5) zeigt ein Beispiel der diesbezüglichen Versuchsergebnisse.

Es ergab sich bei den Messungen im ultraroten Licht das Zustreben der Elektrophotophorese zum Sättigungswert genau so wie im weißen

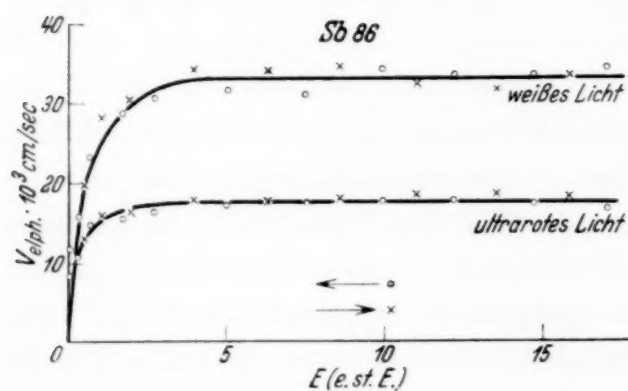


Fig. 5.

Licht. Obwohl bei jeder Feldstärke eine Reihe von Zeiten hintereinander im ultraroten und weißen Licht gemessen worden ist, wobei an den Versuchsumständen nichts geändert wurde, zeigen die Messungen im ultraroten Licht merkwürdigerweise eine viel geringere Streuung als im weißen Licht. Bei Partikel 86 ist es gelungen, die Elektrophotophorese sowohl im weißen als auch im ultraroten Licht bei je 20 verschiedenen Feldstärken zu messen.

Eine Schwierigkeit bei den Messungen bestand überhaupt darin, daß die Elektrophotophorese nicht immer zeitlich konstant ist. Einige Probekörper konnten einfach deswegen nicht gemessen werden, da sie nach kurzer Zeit die Erscheinung plötzlich verloren. Wenn sie nicht rechtzeitig mit einem Radiumpräparat aufgeladen wurden, fielen sie an die untere Platte des Kondensators und konnten nicht weiter beobachtet werden. Nicht nur plötzliches Verschwinden der Elektrophotophorese, sondern

auch allmähliches Abnehmen der Bewegung wurde an einigen Probekörpern gefunden¹⁾).

Messungen bei verschiedenen Gasdrucken. Bei Untersuchungen der Druckabhängigkeit der Elektrophotophorese ergaben sich ähnliche Resultate wie bei Wilflinger²⁾. Es seien daher die Kurven der Raumersparnis halber weggelassen.

Einige Kurven zeigen ein Maximum bei einem bestimmten Druck, während bei anderen Partikeln scheinbar bei Atmosphärendruck oder bei noch höheren Drucken ein Maximum zu liegen scheint; jedenfalls konnte bei diesen Teilchen im Druckintervall von etwa 150 bis 760 mm Hg kein Maximum festgestellt werden.

Zusammenfassung.

Die elektrophotophoretische Geschwindigkeit der Antimonteilchen wächst ähnlich wie bei Tellur mit steigender elektrischer Feldstärke und strebt einer Sättigung zu. Im Sättigungsgebiet ergibt sich völlige Konstanz der elektrophotophoretischen Geschwindigkeit.

Bei Änderung der Lichtintensität tritt keine merkliche Unstetigkeit der Erscheinung auf.

Bei Beleuchtung mit ultrarotem Licht zeigt sich der Effekt ebenfalls in starkem Maße

Die Messungen bei verschiedenen Gasdrucken liefern ähnliche Resultate wie die seinerzeit an Tellur gefundenen.

Aus der Konstanz der Elektrophotophorese bei höheren Feldstärken, aus der stetigen Abhängigkeit von der Lichtintensität, sowie aus dem Vorhandensein des Effektes auch im Ultrarot muß geschlossen werden, daß die Ausdeutung der Erscheinung durch eine den Probekörper umgebende Ionenwolke mit den Experimenten in Widerspruch steht.

Wir danken Herrn Prof. Dr. F. Ehrenhaft für das freundliche Interesse an unserer Arbeit. Ebenso danken wir Herrn Dr. P. Selner für seine liebenswürdige Unterstützung bei der Vorbereitung der Experimente.

Wien, III. Physikalisches Institut der Universität.

¹⁾ Analoge Abnahme mit der Zeit zeigt sich übrigens auch bei der Photophorese; J. Mattauch, Wiener Ber. **129** [2a], 867, 1920; A. Lustig u. A. Söllner, ZS. f. Phys. **79**, 823, 1932. — ²⁾ E. Wilflinger, a. a. O.

Über die Polarisierbarkeit von H_2^+ .

Von **Gunnar Steensholt**, z. Z. in Leipzig.

(Eingegangen am 5. März 1935.)

1. Die quantenmechanische Berechnung der Polarisierbarkeiten der Atome und Moleküle ist bekanntlich schon für Atome ein mathematisch sehr kompliziertes Problem, das nur in den einfachsten Fällen gelöst worden ist. Für Moleküle sind die Schwierigkeiten noch erheblich größer; die Berechnung ist nur in den einfachsten Fällen durchgeführt und bis jetzt in keinem einzigen Falle befriedigend gelungen¹⁾. Bei dieser Sachlage dürfte es erlaubt sein, ganz kurz über die Ergebnisse einer Berechnung der Polarisierbarkeiten von H_2^+ zu berichten. Unsöld²⁾ hat eine Berechnung der mittleren Polarisierbarkeit von H_2^+ versucht, indem er die Störung eines Wasserstoffatoms durch einen Wasserstoffkern betrachtete, und die Beeinflussung der Polarisierbarkeit der Wasserstoffatome durch das Feld des Protons studierte. Wir wollen hier eine andere Methode benutzen, indem wir ein ursprünglich von Hylleraas³⁾ für andere Zwecke ausgearbeitetes Variationsverfahren verwenden und dabei die Polarisierbarkeiten in mehr direkter Weise zu berechnen versuchen.

Wählen wir die Kernverbindungsline als z -Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems, so ist das Moment in dieser Richtung

$$\mu_z = \int u^2 z \, d\tau / \int u^2 \, d\tau. \quad (1)$$

Das Moment senkrecht zur Kernverbindungsline wird

$$\mu_x = \mu_y = \int u^2 x \, d\tau / \int u^2 \, d\tau. \quad (2)$$

Hieraus berechnet man leicht die entsprechenden Polarisierbarkeiten, d. h. die von der Feldstärke Eins induzierten Momente.

Für die Lösung des Problems ist es somit erforderlich, die Funktion u , d. h. die Eigenfunktion des Ions im elektrischen Felde, zu berechnen. Eine exakte Berechnung scheint (wenigstens zur Zeit) unmöglich zu sein, und auch eine gute Näherung zu gewinnen ist schwierig. Wir haben dazu die oben erwähnte Methode von Hylleraas (l. c.) angewandt, die wir im folgenden noch einmal kurz auseinandersetzen wollen.

¹⁾ Vgl. G. Placzek, Handb. d. Radiologie, 2. Aufl., Bd. 6, Teil 2, und eine kleine Note des Verfassers, ZS. f. Phys. (im Erscheinen). — ²⁾ A. Unsöld, ZS. f. Phys. **43**, 653, 1927. — ³⁾ Egil A. Hylleraas, ebenda **65**, 209, 1930; H. Bethe, Handb. d. Phys. XXIV/1, Berlin 1933.

2. *Das Variationsverfahren.* Wir betrachten die Gleichung

$$(H_0 + \varepsilon H_1 - E) U = 0, \quad (3)$$

wo H_0 der ungestörte Hamiltonsche Operator ist. H_1 ist der Störungsoperator, ε der Störungsparameter, E der gestörte und E_0 der ungestörte Eigenwert. H_0 und H_1 werden als selbstadjungiert vorausgesetzt. Zur Lösung von (3) durch ein Verfahren sukzessiver Approximationen setzen wir

$$\left. \begin{aligned} E &= E_0 + \varepsilon E_1 + \varepsilon^2 E_2 + \dots, \\ U &= U_0 + \varepsilon U_1 + \varepsilon^2 U_2 + \dots \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Die ungestörte Eigenfunktion U_0 wird als bekannt und normiert vorausgesetzt. Durch Einsetzen von (4) in (3) erhält man ein Gleichungssystem, aus dem sich $E_1, E_2, \dots, U_1, U_2, \dots$ berechnen lassen. Man findet leicht

$$E_1 = \int U_0 H_1 U_0 d\tau, \quad (5)$$

das bekannte Resultat der gewöhnlichen Störungstheorie. Durch Übergang zu einem Variationsprinzip läßt sich zeigen, daß die Störungsenergie zweiter Ordnung durch den Ausdruck gegeben ist

$$\begin{aligned} E_2 = \text{Min.} &= 2 \int U_1 H_1 U_0 d\tau + \int U_1 H_0 U_1 d\tau \\ &- E_0 \int U_1^2 d\tau - 2 E_1 \int U_0 U_1 d\tau, \end{aligned} \quad (6)$$

wo der Ausdruck auf der rechten Seite durch Variation von U_1 zu einem Minimum zu machen ist. Für die höheren Näherungen ergeben sich analoge Ausdrücke, die aber für uns nicht in Frage kommen.

Der Ausdruck (6) kann mit Vorteil dadurch umgeformt werden, daß man setzt

$$U_1 = U_0 \varphi, \quad (7)$$

wo φ in geeigneter Weise zu wählen ist. In unserem Falle erhalten wir dann

$$E_2 = \int U_0^2 (H_1 \varphi + \frac{1}{4} \text{grad}^2 \varphi - E_1 \varphi) d\tau. \quad (8)$$

3. *Anwendung auf H_2^+ .* Aus (7) und (8) wollen wir eine Näherung für die Eigenfunktion des Ions in einem elektrischen Felde F längs der z - bzw. der x - und y -Achse zu gewinnen versuchen. Wir betrachten zuerst den Fall eines Feldes parallel der Kernverbindungsline, und haben dann

$$H_1 = z, \quad \varepsilon = F, \quad E_1 = 0. \quad (9)$$

Für φ machen wir den Ansatz

$$\varphi = \kappa z, \quad (10)$$

wo z eine durch Variation zu bestimmende Konstante ist. Für U_0 wählen wir die Guillemin-Zenersche¹⁾ Eigenfunktion

$$U_0 = e^{-1/2 \alpha R \lambda} (e^{-1/2 \beta R \mu} + e^{1/2 \beta R \mu}), \quad (11)$$

wo R der Kernabstand ist. λ, μ sind die elliptischen Koordinaten des Elektrons, und α, β sind zwei durch die Minimumsforderung für die Energie zu bestimmende Parameter, deren numerische Werte von Guillemin und Zener berechnet wurden zu

$$\alpha = 1,36, \quad \beta = 0,90. \quad (12)$$

Die auszuführenden Integrationen können jetzt alle elementar erledigt werden, die Rechnungen sind aber uninteressant und sehr langwierig und seien daher nicht wiedergegeben. Wir erhielten schließlich für die Polarisierbarkeit

$$\gamma_z = 7,7 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3. \quad (13)$$

Im Falle eines Feldes senkrecht zur Kernverbindungsline und parallel z. B. der x -Achse, haben wir

$$H_1 = x, \quad \varepsilon = F, \quad E_1 = 0. \quad (14)$$

Eine entsprechende langwierige Rechnung ergibt dann für die Polarisierbarkeiten

$$\gamma_x = \gamma_y = 2,4 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3. \quad (15)$$

Die Hauptfehlerquelle in den obigen Rechnungen dürfte darin zu suchen sein — ebenso wie bei H_2 —, daß wir eine Näherungsfunktion für die wirkliche Eigenfunktion verwenden müssen. Der Einfluß der Wahl von U_0 auf die Genauigkeit der erhaltenen Resultate dürfte größer sein als derjenige der Wahl von φ , da doch φ durch das Variationsverfahren immer auf das Bestmögliche korrigiert wird (vgl. Bethe, l. c.).

Auf Anwendungen der hier erhaltenen Ergebnisse hoffen wir später vielleicht eingehen zu können.

¹⁾ V. Guillemin u. C. Zener, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**. 314. 1929.

Bemerkung zur Arbeit von W. Kolhörster „Höhenstrahlung und Nova Herculis“¹⁾.

Von J. Barnóthy und M. Forró in Budapest.

(Eingegangen am 22. März 1935.)

In einer kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit berichtet Kolhörster von seinen im Potsdamer Höhenstrahlungslaboratorium mit einer „G“-Anordnung ausgeführten Beobachtungen aus der Zeit vom 22. bis 31. Dezember 1934, wo er eine Erhöhung der Höhenstrahlungsintensität von $1,74 \pm 0,28\%$ im Tagesdrittel von 9 bis 16 Uhr MEZ gegenüber dem Mittel der zwei anderen Tagesdrittel findet. Für die beobachtete Zunahme der Höhenstrahlungsintensität wird, nachdem die direkte Einstrahlung einer Solarkomponente nach den Berechnungen nicht in Betracht kommen kann, die Nova Herculis als nicht unwahrscheinliche Ursache in Betracht gezogen.

Wir möchten zu dieser mit Vorbehalt geäußerten Stellungnahme folgendes bemerken: Nach Messungen mit Ionisationskammer von Hess und Steinmaurer²⁾ sowie von Messerschmidt³⁾ steht es fest, daß die Strahlungsintensität in den Tagesstunden um einige $0/_{00}$ höher ist als in den Nachtstunden. Aus Hess, Graziadei und Steinmaurers⁴⁾ Messungen kann man berechnen, daß im Tagesdrittel von 9 bis 16 Uhr MEZ die Intensität im barometerkorrigierten Jahresmittel im Jahre 1932 um $1,10/_{00}$ und im Jahre 1933 um $1,90/_{00}$ (Vollpanzer) höher ist als in den anderen Tagesdritteln. Diese prozentuale Erhöhung schwankt aber je nach den Jahreszeiten bis zu 100%.

Aus unseren Messungen⁵⁾ vom 5. bis 28. Februar 1934 ist zu entnehmen, daß dieser Tagesgang nach MEZ auch mit der Koinzidenzmethode feststellbar ist und sogar in um 10- bis 20mal größerem Maße auftritt. Für das Tagesdrittel von 9 bis 16 Uhr MEZ ist die Intensität um $3,8 \pm 2,1\%$ höher als in den anderen Tagesdritteln. Allerdings ist der statistische Fehler dieser unserer Messung verhältnismäßig groß, außerdem ist es möglich, daß — sofern der Tagesgang durch magnetische Intensitätsschwankungen verursacht wird — die „G“-Anordnung mit ihrem senkrecht zum magnetischen Meridian großen Öffnungswinkel in Hinsicht der Größe des Tagesganges

¹⁾ W. Kolhörster, ZS. f. Phys. **93**, 429, 1935. — ²⁾ V. F. Hess u. R. Steinmaurer, Berl. Ber. 1933, S. 521, Nr. 14/15. — ³⁾ W. Messerschmidt, ZS. f. Phys. **74**, 190, 1932; **78**, 68, 1932. — ⁴⁾ V. F. Hess, H. Th. Graziadei u. R. Steinmaurer, Wiener Ber. **143**, 313, 1934. — ⁵⁾ J. Barnóthy u. M. Forró, ZS. f. Phys. **89**, 437, 1934.

sich mehr der Ionisationskammer als unserer Anordnung mit 10° Öffnungswinkel senkrecht zum magnetischen Meridian nähert. Wir sind aber trotzdem der Ansicht, daß als Ursache für die gefundene Intensitätserhöhung in erster Linie der MEZ-Tagesgang in Betracht zu ziehen ist und die Nova nur in dem Falle in Frage kommen könnte, wenn Vergleichsmessungen mit derselben Apparatur, in derselben Stellung aus einer Zeit vor dem Aufleuchten oder nach vollkommenem Erlöschen der Nova in verschiedenen Jahreszeiten vorliegen würden, welche diese Erhöhung nicht oder nur in viel geringerem Maße zeigen. Es sei betont, daß wir mit diesen Bemerkungen keineswegs behaupten wollen, daß Novasterne als mögliche Strahlungsquelle der Höhenstrahlung ausgeschlossen sind, oder daß sie keine wesentliche Intensitätserhöhung hervorrufen könnten, sondern nur auf einen Faktor hindeuten wollen, welcher in erster Linie zur Erklärung des von Kolhörster gefundenen Intensitätserhöhung herangezogen werden muß.

Wir registrierten die Höhenstrahlungsintensität seit dem 26. Juli 1934 ohne Unterbrechung in derselben Stellung mit einer Koinzidenzapparatur, welche einen Öffnungswinkel von 10° parallel und von 40° senkrecht zum Meridian hat. Im Tagesdrittel von 9 bis 16 Uhr MEZ zeigen diese Messungen eine Erhöhung der Intensität von $1,2 \pm 0,6\%$ im Halbjahresmittel und in den Monaten Dezember und Januar (also mit Nova-Einstrahlung) eine von $1,42 \pm 1,03\%$, doch war die Erhöhung in den Monaten September und Oktober noch größer.

Die Einstrahlung der Nova müßte sich bei unserer Apparatur mit ungefähr 50mal kleinerer effektiver Raumwinkelöffnung als bei Kolhörster viel stärker kenntlich machen. (Die Nova liegt bei Kulmination um $1^\circ 39'$ nach Süden von der Achsenebene der Zählrohre, die Empfindlichkeit für diese Richtung ist bloß um 33% kleiner als für die senkrechte Richtung.) Im Monat Dezember haben wir in den Stunden, wo die Nova im „Gesichtsfeld“ der Apparatur war ($16^h 30^m$ bis $19^h 30^m$ Sternzeit) bloß eine um $2,19 \pm 2,15\%$ größere Strahlungsintensität gemessen als in den Stunden, wo die Nova außerhalb des „Gesichtsfeldes“ war¹⁾. Im August, September und Oktober, also vor dem Aufleuchten der Nova, war die Erhöhung in demselben Zeitintervall (nach Sternzeit) $2,95 \pm 1,36\%$, d. h. mehr als zur Zeit des Nova-Aufleuchtens. Außerdem fällt im Dezember die Zeit der Nova-Kulmination gerade mit dem MEZ-Maximum zusammen, so daß dies allein schon eine 1,5%ige Erhöhung ergeben könnte.

Institut für Exper. Physik der Universität, 20. März 1935.

¹⁾ Publikation im Erscheinen.

Über die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten von Legierungen.

I. γ -Legierungen.

Von **R. Smoluchowski**, z. Zt. in Groningen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 25. März 1935.)

Es wird gezeigt, wie man die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten von Kristallen mit kompliziertem Gittertypus und eventuell sehr verschiedenen Atomnummern der Komponenten (z. B. Legierungen) auf Grund der Kronig-schen Theorie berechnen kann. Es werden Messungen der Feinstruktur an γ -Legierungen (Cu_5Zn_8 , Ag_5Zn_8) beschrieben. Eine ins einzelne gehende Diskussion der Ergebnisse wird durchgeführt. Durch Vergleich mit β -Messing kommt der große Einfluß kleiner Atomverschiebungen auf den Typus der Feinstruktur zum Vorschein.

Die bisherigen Untersuchungen über die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten von Metallen beschäftigten sich ausschließlich mit Stoffen von einfachem Gittertypus und, im Falle von Legierungen, mit solchen, deren Komponenten nur wenig verschiedene Atomnummern haben. Die Untersuchungen von Coster und Veldkamp an reinen Metallen (z. B.: Fe, Ni, Cu u. a.) zeigten, daß hier nicht nur bei Elementen mit gleichem Gittertypus in Übereinstimmung mit der Kronigschen Theorie¹⁾ die Feinstrukturen im wesentlichen zur Deckung gebracht werden können, wenn man sie im Verhältnis der umgekehrten Quadrate der Gitterkonstanten reduziert, sondern daß auch eine mehr detaillierte Deutung der einzelnen Maxima und Minima auf Grund dieser Theorie möglich ist²⁾. Beinahe vollständige Identität der Feinstrukturen der Elemente in gleichem Gittertypus ergibt sich, wie Veldkamp zuerst an dem kubischflächenzentrierten Fe-Ni-Kristall zeigen konnte, auch für Legierungen, die den anfangs genannten Bedingungen genügen. Kürzlich konnten Coster und Smoluchowski dasselbe für Messing in den Phasen einfacherer Struktur (α , β , ϵ) nachweisen³⁾, dessen Komponenten Cu und Zn ja im periodischen System aufeinander folgen. Es ergab sich nun die Aufgabe, auch für Stoffe von kompliziertem Gittertypus, und eventuell mit größeren Unterschieden

¹⁾ R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **70**, 317, 1931; **75**, 191, 1932; **75**, 468, 1932. — ²⁾ D. Coster u. J. Veldkamp, ebenda **70**, 306, 1931; **74**, 191, 1932; J. Veldkamp, ebenda **77**, 250, 1932; **82**, 776, 1932 u. Diss. Groningen 1934. — ³⁾ D. Coster u. R. Smoluchowski, Physica **2**, 1, 1935; R. Smoluchowski, Diss. Groningen 1935.

in den Atomnummern der Komponenten Messungen anzustellen und theoretisch zu deuten. Hierfür erschienen die γ -Phasen der Legierungen Cu—Zn und Ag—Zn besonders geeignet.

1. *Berechnung der Feinstruktur für komplizierte Kristallgitter.* Es mögen hier zunächst die wichtigsten Punkte der von Kronig auf Grund quantenmechanischer Begriffe entwickelten Theorie der Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten kurz zusammengefaßt werden. Nachdem das Röntgenquant, dessen Energie etwas größer als die der Absorptionskante selbst sein muß, in einem Atom absorbiert worden ist, bewegt sich das herausgeworfene Elektron durch das periodische Potentialfeld des Kristallgitters. Für eine bestimmte Bewegungsrichtung ist nicht jede beliebige Energie des Elektrons möglich, sondern das Energiespektrum besteht aus Gebieten endlicher Breite, die abwechselnd verboten und zugelassen sind. Quantenmechanisch entspricht dies der Tatsache, daß die mit dem herausgeworfenen Elektron verbundene de Broglie-Welle an den Gitteratomen gestreut und ihre Ausbreitung in gewissen Richtungen durch die Interferenz zwischen den Streu- und Primärwellen verhindert wird. Dies hat zur Folge, daß in jeder Richtung für gewisse Frequenzintervalle der Absorptionskoeffizient endlich, dazwischen jedoch Null ist. Da die Lage der Zonen von der Bewegungsrichtung des Elektrons im Kristall abhängt, muß man noch über alle Richtungen mitteln, wodurch nur Schwankungen des Absorptionskoeffizienten übrig bleiben. Man kann eine verbotene Zone als Folge einer Braggschen Reflexion der Primärwelle an einer bestimmten (α, β, γ) -Netzebene (α, β, γ -Miller-Indizes) auffassen und dann die energetische Lage der Absorptionsschwankung, von dem mittleren Gitterpotential gerechnet, in der Form:

$$W = \frac{h^2 (\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2)}{8 \mu d^2} \quad (1)$$

ausdrücken (μ = Masse des Elektrons, d = Gitterkonstante des kubisch angenommenen Kristallgitters). Wie nun Kronig gezeigt hat, besteht jede Diskontinuität des Absorptionskoeffizienten aus einem Maximum an der langwelligen und einem Minimum an der kurzwelligen Seite derjenigen Energie, welche der Braggschen Reflexion entspricht und durch (1) gegeben ist. Diese Sachlage wird verdeutlicht durch Fig. 1, welche mit geringfügigen Abänderungen von Kronig übernommen ist. Entwickelt man das Gitterpotential V in eine Fourier-Reihe, so sind Breite und Höhe der $(\alpha\beta\gamma)$ -Diskontinuität dem Fourier-Koeffizienten $V_{\alpha\beta\gamma}$ proportional, so daß $|V_{\alpha\beta\gamma}|^2$ ein Maß für diese Diskontinuität darstellt.

Aus der Theorie folgt, falls die Elektronen für alle Energiewerte noch beinahe als frei betrachtet werden dürfen, daß die minimale Energie, für welche eine Diskontinuität sich noch geltend macht, durch den Ausdruck

$$W_0 = \frac{h^2}{8\mu d^2} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{2/3} \quad (2)$$

gegeben wird, wo N die Anzahl der Elektronen in der Elementarzelle des Kristalls bezeichnet. Da auf der Energieskala die Diskontinuitäten ziemlich dicht liegen, können sie nicht einzeln zur Geltung kommen; man muß vielmehr die Häufungspunkte finden und erst diese mit den experimentellen

Daten vergleichen. Wir sehen, daß man zur Berechnung der Lage und Größe der Absorptionsschwankungen die Fourier-Koeffizienten für alle in Frage kommenden g -Werte kennen muß. Bei einfachen kubischen Gittern und nahe benachbarten Atomnummern der Elemente sind die $V_{\alpha\beta\gamma}$ für bestimmte g , $\left(g^2 = \frac{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}{d^2} \right)$, gleich Null, für die übrigen g -Werte nehmen sie mit zunehmendem g monoton ab. Gemäß den von Bethe¹⁾ im Falle des Nickels durchgeführten Rechnungen nimmt der Fourier-Koeffizient des Potentials im Gebiete der Feinstruktur von dem Werte 4,25 Volt in der Nähe der Hauptkante auf 1,16 Volt im Abstand von ungefähr 250 Volt von der Hauptkante ab. Um einen Vergleich mit dem Experiment zu machen, konnte diese monotone Abnahme vernachlässigt werden. Auf diese Weise hat Kronig die experimentellen Ergebnisse bei Kupfer und Eisen mit der Theorie verglichen und im Einklang gefunden²⁾. Im Falle mehr komplizierter Kristallgitter und größerer Unterschiede der Atomnummern der Elemente (z. B. in einer Legierung) sind die Verhältnisse nicht mehr so einfach.

Wir entwickeln das Gitterpotential und die Kern- und Elektronenladungsdichten in Fourier-Reihen, so wie es Bethe¹⁾ in seiner Theorie der Elektronenbeugung an Kristallen getan hat:

$$V = \sum V_g e^{2\pi i(\mathbf{g}\mathbf{r})}; \quad \varrho^K = \sum \varrho_g^K e^{2\pi i(\mathbf{g}\mathbf{r})} \quad \text{und} \quad \varrho^E = \sum \varrho_g^E e^{2\pi i(\mathbf{g}\mathbf{r})}.$$

Dabei ist in bekannter Weise \mathbf{r} der Ortsvektor (Betrag r) und \mathbf{g} ein Fahrstrahl (Betrag g) im Ewaldschen reziproken Gitter.

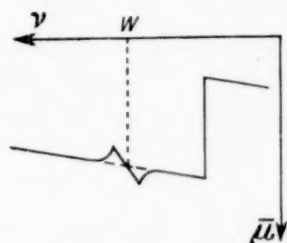


Fig. 1. Eine Diskontinuität in dem Verlauf des Absorptionskoeffizienten.

(Die Figur ist so gezeichnet, daß sie den reproduzierten Photometerkurven ähnlich sieht.)

¹⁾ H. Bethe, Ann. d. Phys. **87**, 55, 1928. — ²⁾ R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **75**, 191, 1932.

Hieraus folgt nach der Elektrostatik

$$V_g = \frac{e}{\pi g^2} (\varrho_g^K - \varrho_g^E).$$

Die Intensität einer Elektronenreflexion, also auch die Größe der gesuchten Diskontinuität, ist durch

$$J = CH_{\alpha\beta\gamma} (V_g)^2 \quad (3)$$

gegeben, wo $H_{\alpha\beta\gamma}$ den Häufigkeitsfaktor der $(\alpha\beta\gamma)$ -Flächen im Kristall darstellt. Da wir die relative Intensität nötig haben, braucht man nur ϱ_g^K und ϱ_g^E zu kennen. Bezeichnet man die Koordinaten des Atoms j in der Elementarzelle mit x_j, y_j, z_j , seine Atomzahl mit Z_j und die kugelsymmetrisch gedachte Elektronendichte mit $\varrho_j(r)$, so gilt:

$$\varrho_g^E = \sum_j e^{-2\pi i(\alpha x_j + \beta y_j + \gamma z_j)} \int_0^\infty \varrho_j(r) r \sin(2\pi g r) dr$$

und

$$\varrho_g^K = \sum_j e^{-2\pi i(\alpha x_j + \beta y_j + \gamma z_j)} Z_j. \quad (4)$$

Das Integral, das den bekannten Atomfaktor der Röntgentheorie darstellt, kann theoretisch mit Hilfe von Hartreeschen oder Thomas-Fermischen Atomfeldern berechnet werden. Für schwerere Elemente, wo die Thomas-Fermische Methode genügend genaue Resultate liefert, läßt sich dieser Ausdruck als $Z_j F_j$ schreiben, wobei F_j eine ziemlich langsam und monoton veränderliche Funktion von Z ist. Wir bekommen so:

$$V_g = \frac{e}{\pi g^2} \sum_j e^{-2\pi i(\alpha x_j + \beta y_j + \gamma z_j)} Z_j (1 - F_j). \quad (5)$$

Die Größe der Diskontinuität für jede $(\alpha\beta\gamma)$ -Netzebene kann nun mit Hilfe der Formeln (3) und (5) auch für komplizierte Gitter und für Legierungen von sehr verschiedenen Elementen berechnet werden. Wenn wir von dem Unterschied der Komponenten absehen können, so ergibt sich aus (5) der Fourier-Koeffizient dem Strukturfaktor

$$K = \sum_j e^{-2\pi i(\alpha x_j + \beta y_j + \gamma z_j)} \quad (6)$$

proportional. Hierbei haben wir den Faktor $1/g^2$ sowie die langsame Veränderlichkeit von F_j mit g außer acht gelassen, da sie V_g monoton mit g verkleinert, was keinen wesentlichen Einfluß auf die Resultate hat.

Die untersuchten Legierungen waren Cu_5Zn_8 und Ag_5Zn_8 , deren Struktur, die sogenannte γ -Struktur, sich durch eine ungewöhnlich große

Elementarzelle ($d \sim 9 \text{ \AA}$) auszeichnet. Dies Kristallgitter kann nach Bradley und Tewlis als eine aus einem kubisch körperzentrierten Gitter durch kleine Atomverschiebungen entstandene Atomanordnung aufgefaßt werden¹⁾. Es ist von Bedeutung, daß die Lagen der Kupfer- (bzw. Silber-) -atome denen der Zinkatome nicht gleichwertig sind. Wenn wir mit a , b , c , d und e die Parameter der Atome in der Elementarzelle bezeichnen, so geht der Strukturfaktor, von konstanten Größen abgesehen, in:

$$\begin{aligned}
 K = & 8 \cos 2\pi\alpha a \cdot \cos 2\pi\beta a \cdot \cos 2\pi\gamma a \\
 & + 8 \cos 2\pi\alpha b \cdot \cos 2\pi\beta b \cdot \cos 2\pi\gamma b \\
 & + 4 (\cos 2\pi\alpha c \cdot \cos 2\pi\beta c \cdot \cos 2\pi\gamma c) \\
 & + 8 (\cos 2\pi\alpha d \cdot \cos 2\pi\beta d \cdot \cos 2\pi\gamma e \\
 & + \cos 2\pi\alpha d \cdot \cos 2\pi\beta e \cdot \cos 2\pi\gamma d \\
 & + \cos 2\pi\alpha e \cdot \cos 2\pi\beta d \cdot \cos 2\pi\gamma d) \\
 & + i \{ -8 \sin 2\pi\alpha a \cdot \sin 2\pi\beta a \cdot \sin 2\pi\gamma a \\
 & + 8 \sin 2\pi\alpha b \cdot \sin 2\pi\beta b \cdot \sin 2\pi\gamma b \\
 & - 8 (\sin 2\pi\alpha d \cdot \sin 2\pi\beta d \cdot \sin 2\pi\gamma e \\
 & + \sin 2\pi\alpha d \cdot \sin 2\pi\beta e \cdot \sin 2\pi\gamma d \\
 & + \sin 2\pi\alpha e \cdot \sin 2\pi\beta d \cdot \sin 2\pi\gamma d) \}
 \end{aligned} \quad (7)$$

über¹⁾.

Aus der Formel (2) folgt, daß die minimale Energie, für welche eine Diskontinuität entstehen kann, bei γ -Messing $S = \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 126$ entspricht. Es wurden die Diskontinuitäten von $S = 126$ bis zu $S = 375$

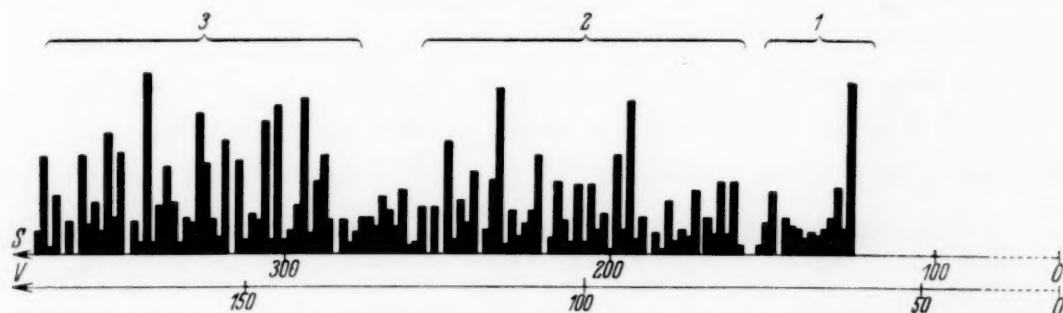


Fig. 2. Diagramm der Braggschen Reflexionen der γ -Legierungen (Voltenergien nur für Cu_5Zn_8 gültig). In horizontaler Richtung ist sowohl die S -Skale ($S = \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2$) als die Volt-Skale eingesetzt.

mit Hilfe der Formel (7) berechnet und in ein Diagramm eingetragen (Fig. 2); die Voltenergien sind auf Grund der Beziehung (1) für Cu_5Zn_8 gegeben ($\frac{h^2}{8\mu d^2} = 0,481 \text{ Volt}$).

¹⁾ A. J. Bradley u. J. Thewlis, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 678, 1926; vgl. dort auch eine erklärende Figur und numerische Daten.

Jede in der Fig. 2 eingezeichnete Braggsche Reflexion muß nun zu einer Schwankung des Absorptionskoeffizienten, wie in Fig. 1 dargestellt, Anlaß geben. Die Schwierigkeit bei der Deutung der Fig. 2 liegt aber in dem Umstand, daß es hier viel mehr Reflexionen als bei einfacheren Gittern gibt. Es scheint aber möglich zu sein, ohne viel Willkür die Häufungsgruppen dieser Braggschen Reflexionen anzugeben. Man muß dabei bedenken, daß man nicht nur die Größe der Schwärzung in der Nähe der S-Achse (Fig. 2), sondern auch die Lage und Gruppierung der stärksten Diskontinuitäten, die eigentlich auch breiter als die anderen sind, in Betracht zu ziehen hat. Diejenigen Gruppen der Braggschen Reflexionen, die unseres Erachtens zu einer einzigen Schwankung des Absorptionskoeffizienten Anlaß geben werden, sind oberhalb der Fig. 2 durch Klammern angedeutet. Nach dem auf S. 776 Gesagten besteht so eine Schwankung aus einem Maximum der Absorption an der langwelligen und einem Minimum an der kurzwelligen Seite. Eine kleine Änderung der Grenzen der einzelnen Gruppen hat keinen merklichen Einfluß auf die Häufungspunkte, die in Tabelle 1 gegeben sind. In der Nähe der Hauptkante, wo die der ganzen Theorie zugrunde liegende Annahme der „freien“ Elektronen nicht mehr brauchbar ist, kann man Abweichungen erwarten.

Tabelle 1. Theoretische und experimentelle Lage der Diskontinuitätsgruppen bei Cu_5Zn_8 .

Gruppe		Experimentell		Theoretisch
		Cu	Zn	
1	B— β	51	58	65
2	C— γ	97	99	102
3	D— δ	154	154	153

2. Messungsergebnisse und Vergleich mit theoretischen Erwartungen. Cu_5Zn_8 . Über die Einzelheiten der experimentellen Methode, die Folienvorbereitung, Photometrierung der Platten usw. wurde in früheren Publikationen ausführlich berichtet¹⁾. Da die Voltdispersion bei der Kupferkante ungefähr 80 Volt, bei der Zinkkante 90 Volt pro mm Platte beträgt, ist die Feinstruktur im letzten Falle mehr zusammengezogen. In den in Fig. 3, 4 und 5 reproduzierten Photometerkurven ist die Absorptionskante auf der rechten Seite zu sehen, die Feinstruktur erstreckt sich nach links in der Richtung der größeren Frequenzen. Die Voltabstände der einzelnen

¹⁾ D. Coster u. R. Smoluchowski, *Physica* **2**, 1, 1935; R. Smoluchowski, Diss. Groningen 1935.

Maxima und Minima des Absorptionskoeffizienten von der Hauptkante gerechnet sind in Tabelle 2 gegeben.

Tabelle 2. Voltabstände der Maxima und Minima des Absorptionskoeffizienten von der Hauptkante bei Cu_5Zn_8 und β -Messing (reduziert).

	Cu_5Zn_8		β -Messing (α -Eisen) (reduziert)		Cu_5Zn_8		β -Messing (α -Eisen) (reduziert)
	Cu	Zn			Cu	Zn	
A	9	9	A —	γ	102	103	γ 83
α	17	24	α 18	D	128	127	D 98
B	30	37	B 41	δ	160	162	δ 116
β	52	59	β 57				ϵ 134
C	72	75	C 72				E 160

Wir können hierzu noch das Folgende bemerken:

I. Die allgemeine Form der beiden Photometerkurven, die mit einer Folie aus Cu_5Zn_8 aufgenommen wurde, ist, von der Nähe der Kante ab, gesehen, in beiden Kanten dieselbe; die Voltabstände der weiteren Schwankungen stimmen auch überein. Diese Tatsache ist eine direkte Folge der Kronigschen Theorie, da in beiden Kanten die Schwankungen des Absorptionskoeffizienten Übergängen zu denselben Gitterzonen entsprechen. Die Ungleichwertigkeit der Lagen der Kupfer- und Zinkatome kommt in dem Unterschiede der α -, B-, β -Abstände in beiden Kanten, der größer als in anderen Kupfer-Zinklegierungen ist, zum Ausdruck; das ist also in der Form der in der Nähe der Hauptkante liegenden Schwankungen. Der an anderem Orte¹⁾ besprochene Einfluß der Atomeigenschaften der Kupfer- und Zinkatome auf das Minimum A kommt hier zum Vorschein; wegen der Einzelheiten möge auf die zitierten Publikationen verwiesen werden.

II. Um die theoretischen und experimentellen Werte vergleichen zu können, muß man die letzteren um ungefähr 10 Volt vergrößern, was dem Energieunterschiede des mittleren Gitterpotentials und der energiereichsten Elektronen im Metall entspricht. Der Grund hierfür liegt darin, daß die Voltenergien in Fig. 2 vom mittleren Gitterpotential, die Werte in Tabelle 2 dagegen von der Hauptkante (also den energiereichsten Metallelektronen) aus gerechnet worden sind. Die so korrigierten Lagen der Mitte jedes Fluktationspaares sind in Tabelle 1 gegeben und stimmen, wie man sieht, mit den theoretischen Werten, außer für β — B, gut überein. Daß die berechnete

¹⁾ Siehe Fußnote 1, S. 780.

Größe für $\beta - B$ zu groß ist, hat seinen Grund in der beschränkten Gültigkeit der Annahme der freien Elektronen in diesem Gebiet¹⁾.

III. Wegen des oben erwähnten Zusammenhanges zwischen γ -Struktur-
gittern und kubisch-körperzentriertem Gitter wurde ein Vergleich der ent-
sprechenden Feinstrukturen gemacht, um zu sehen, inwieweit die kleinen
Verschiebungen der Atome für die energetischen Verhältnisse im Kristall-
gitter von Bedeutung sind. Da β -Messing kubisch-körperzentriert ist,

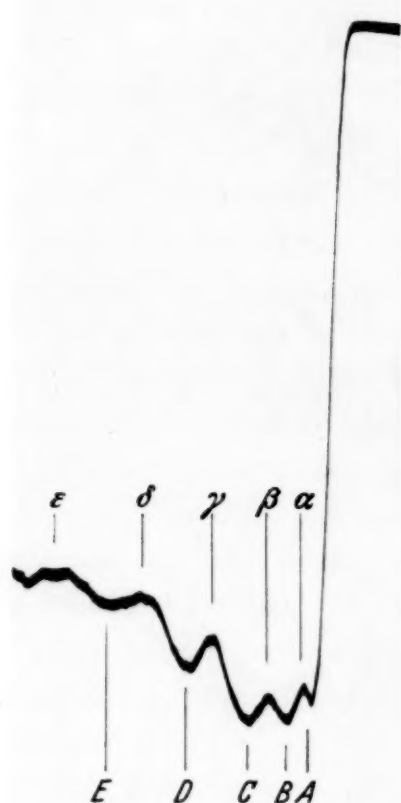


Fig. 3.
Cu K -Absorptionskante
des Cu_5Zn_8 .

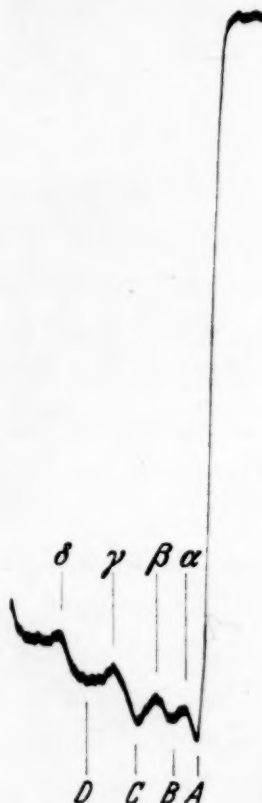


Fig. 4.
Zn K -Absorptionskante
des Cu_5Zn_8 .



Fig. 5.
Zn K -Absorptionskante
des Ag_5Zn_8 .

kann die gut bekannte Feinstruktur seiner Cu- und Zn-Kanten hier benutzt werden²⁾. Die Differenz der Gitterkonstanten wird dadurch berücksichtigt, daß man gemäß Formel (1) das Verhältnis der Quadrate der Gitterkonstanten in Rechnung zieht (reduzierte Werte). Die entsprechenden mit α -Eisen ergänzten (reduzierten) Werte der β -Messingkanten sind in der

¹⁾ R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **75**, 191, 1932. — ²⁾ D. Coster u. R. Smoluchowski, l. c.

letzten Spalte von Tabelle 2 gegeben, wobei im Vergleich mit der Cu_5Zn_8 -Feinstruktur merkliche Unterschiede zum Vorschein kommen. Die Formen der Absorptionskurven weichen auch voneinander ab. Daß diese Tatsache der Theorie nicht widerspricht und die Methode der Berechnung bestätigt, sieht man aus einem Vergleich der theoretischen Diskontinuitäten für kubisch-körperzentrierte¹⁾ und γ -Gitter. Der Unterschied der Diagramme der Braggschen Reflexionen macht den Unterschied der Absorptionskanten der beiden Gitter begreiflich. Hierdurch kommt deutlich der große Einfluß der kleinen Atomverschiebungen auf die energetischen Verhältnisse im Kristallgitter zum Ausdruck.

Ag_5Zn_8 . Es gibt mehrere γ -Legierungen; die Parameter der einzelnen Atome sind aber nur für Ag_5Zn_8 gut bekannt und stimmen hier außerdem mit denen des Cu_5Zn_8 überein ($d = 9,33 \text{ \AA}$). Ag_5Zn_8 wurde in einem Induktionsofen in Wasserstoffatmosphäre (wegen Oxydation) gewonnen. Die Einzelheiten der Herstellung und Analyse sind an anderem Orte beschrieben²⁾. In Fig. 5 ist die Photometerkurve der Zinkkante, in Tabelle 3 sind die entsprechenden Voltabstände zusammen mit den reduzierten Cu_5Zn_8 -Werten gegeben. Wir sehen, daß die *Lagen* der Schwankungen in beiden Legierungen innerhalb der Fehlergrenzen gut übereinstimmen, was mit der Identität des Gittertypus und nicht zu großem Unterschied der Atomnummer der Komponenten zusammenhängt, daß die *Form* der Minima und Maxima aber ziemlich verschieden ist. Obwohl in diesem Falle exakte Berechnungen nicht durchgeführt wurden, scheint die Ähnlichkeit der Werte in Tabelle 3 die folgenden zwei Ursachen zu haben. Erstens ist jede Schwankung des Absorptionskoeffizienten gemäß Fig. 2 als Folge einer großen Anzahl von Diskontinuitäten aufzufassen, und dadurch ist es begreiflich, daß ziemlich kleine Änderungen der Intensität einiger Braggschen Reflexionen keine merkbare Verschiebung der Häufungspunkte veranlassen können. Zweitens

Tabelle 3. Voltabstände der Maxima und Minima des Absorptionskoeffizienten von der Hauptkante bei Ag_5Zn_8 und Cu_5Zn_8 (reduziert.)

	Ag_5Zn_8	Cu_5Zn_8 (reduziert)		Ag_5Zn_8	Cu_5Zn_8 (reduziert)
A	9	8	β	47	53
α	18	21	C	67	67
B	33	34	γ	93	94

¹⁾ R. de L. Kronig. ZS. f. Phys. **75**, 191. 1932. — ²⁾ D. Coster u. R. Smoluchowski, l. c.

sind die Überstrukturlinien, welche in Debye-Scherrer-Aufnahmen wegen des Unterschiedes der beiden Atomsorten auftreten, bei Ag_5Zn_8 sehr schwach und man darf auch auf Grund hiervon nur einen sehr kleinen Effekt erwarten. Größere Unterschiede zeigt die *Form* der Schwankungen, die überhaupt auf energetische Verhältnisse im Kristallgitter sehr empfindlich ist, was z. B. bei den Untersuchungen des β -Messing zum Ausdruck gekommen war.

Im zweiten Teil dieser Arbeit, der demnächst erscheint, sollen als weitere Beispiele für die hier gegebenen Betrachtungen Messungen über die Feinstruktur der *K*-Absorptionskante von Cu in CuBe, von Ni in NiO und von Cu in AuCu_3 mitgeteilt und näher besprochen werden.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. D. Coster für sehr freundliche Aufnahme in sein Institut und für Anregung zu dieser Arbeit meinen herzlichen Dank aussprechen. Ich möchte auch Herrn Dr. R. de L. Kronig für Rat und Hilfe vielfach danken. Dem Vorstand des Fundusz Kultury Narodowej bin ich für ein Stipendium zum Dank verpflichtet.

Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit te Groningen.

Gleichzeitigkeit und Relativitätstheorie II.

Von **Karl Vogtherr** in Karlsruhe.

(Eingegangen am 8. März 1935.)

Erkenntnistheoretische Bedenken.

a) *Gleichzeitigkeit und Anschauung.* Die Annahme der relativen, systembezogenen und doch feststellbaren, also relativ-wirklichen Zeit¹⁾, begegnet aber auch *erkenntnistheoretischen Bedenken*. Diese bestehen vor allem darin, daß nur die *eine*, allgemeingültige, über den Systemen stehende Gleichzeitigkeit (Glz.) anschaulich faßbar ist, nicht aber die relativen voneinander abweichenden Gleichzeitigkeiten der bewegten Systeme, wobei man „Anschauung“ keineswegs mit *sinnlicher Wahrnehmung* oder aus ihr allein stammenden Erinnerungsbildern und Vorstellungen verwechseln oder gleichsetzen darf. — Zum Beweise dessen denken wir uns einen undehnbaren Faden oder Draht über eine Rolle bei *B* gelegt und die beiden Enden nach *A* geführt und hier in Spannung gehalten. Ziehen wir nun an dem einen Ende in *A* in der Richtung $B \rightarrow A$, so muß im gleichen Augenblick sich das andere Ende in *A* in Bewegung setzen, da angenommen ist, daß der Faden undehnbar sein soll. Dieses Gedankenexperiment liefert uns also anschaulich ein Signal von unendlich großer Geschwindigkeit und dadurch Glz. in *A* und *B*²⁾. *Es ist nun unmittelbar einleuchtend, daß die so ermittelt gedachte Glz. die einzig mögliche und einzig richtige Glz. in A und B wäre*, es ist nicht etwa neben dieser Glz., welche der unendlich großen Geschwindigkeit entspricht, auch noch eine andere Glz. im gleichen System denkbar. Vielmehr müssen wir sagen: wenn wir die Glz. auf die angegebene Weise ermitteln könnten, so hätten wir die *allein* wahre und *allein* richtige Glz. ermittelt. *Es ist schlechterdings unmöglich, sich daneben noch andere gleichfalls richtige, aber abweichende Gleichzeitigkeiten in A und B vorzustellen.* Das heißt aber nichts anderes, als daß einzig und allein die der unendlich großen Geschwindigkeit entsprechende Glz. unserem schauenden Verstande zugänglich ist, und das ist zugleich die in allen Systemen übereinstimmende „absolute“ Glz. Denn wenn wir das gleiche Gedankenexperiment in zwei zueinander bewegten Systemen *K* und *K'* in gleicher Weise uns ausgeführt denken und den Zug an den längs der *X*- und *X'*-Achse verlaufenden Fäden *ABA* und *A'B'A'* in dem Augenblick in *A* und *A'* betätigen, in

¹⁾ Vgl. den vorhergehenden Artikel in ZS. f. Phys. **94**, 261, 1935. —

²⁾ Siehe Problem d. Glz., S. 51.

welchem diese Punkte sich begegnen, so erhalten wir, da die Signale räumlich und zeitlich zusammenfallen, übereinstimmende Glz. in beiden Systemen, d. h. die Glz. in A und B fällt zusammen mit der in A' und B' ¹⁾.

Ebenso ist die Glz., wie sie durch symmetrische Vorgänge ermittelt wird, eine unmittelbar anschaulich gegebene Glz. (man denke an die eingangs angeführten Beispiele), und da es nur *eine* anschauliche Glz. gibt und geben kann, so ist die Glz. durch symmetrische Vorgänge ebenfalls eindeutig, für alle Systeme übereinstimmend und der durch ein Signal von unendlich großer Geschwindigkeit ermittelt gedachten Glz. äquivalent. Dies sei noch etwas ausführlicher dargestellt. Denken wir uns in einem Bezugssystem K die Glz. durch Signale von gleicher endlicher Geschwindigkeit, welche von M nach A und B laufen, ermittelt (M sei wieder der Mittelpunkt der geraden Strecke AB). Die Zeitpunkte des Eintreffens der Signale in A und B seien mit t_1 und t_2 bezeichnet. Wir denken uns ferner den undeformbaren Faden von A nach B und von B nach A verlaufend und zu dem Zeitpunkt t_1 , da das eine Signal in A eintrifft, in A am einen Fadenende gezogen, also ein Signal von unendlich großer Geschwindigkeit (die keine Zeit benötigende Übertragung eines Zeichens) zur Zeit t_1 von A aus betätigt. Angenommen nun, der Zeitpunkt t_2 des Eintreffens des Signals in B falle nicht mit dem Beginn der Bewegung des Fadens in B zusammen, dann sind die Zeitpunkte t_1 und t_2 der unmittelbaren Anschauung nach auf das System K bezogen nicht gleichzeitig. Da sie aber andererseits auf das System K bezogen gleichzeitig sind, wie ebenfalls aus der Anschauung unmittelbar hervorgeht und wie auch die Rechnung ergibt²⁾, so liegt hier ein Widerspruch vor. Denn dieselben zwei Ereignisse können auf *dasselbe* System bezogen nicht sowohl gleichzeitig wie auch ungleichzeitig sein. Die Annahme muß also fallen gelassen werden, d. h. die durch gleiche endliche Geschwindigkeiten ermittelte Glz. stimmt mit der Glz. der unendlich großen Geschwindigkeit *notwendig* überein, sie ist also ebenfalls eine eindeutige, für alle Systeme übereinstimmende „absolute“ Glz. — Aus der notwendigen Eindeutigkeit und Invarianz der Glz. folgt sodann

¹⁾ Dagegen Einstein: „Es spricht a priori nichts dafür, daß zwei in bezug auf das System K gleichzeitige Ereignisse auch in bezug auf das (zu K bewegte) System K' gleichzeitig sein müssen. Dies ist es, was man unter „Relativität der Zeit“ versteht (Kultur d. Gegenwart, Bd. Physik, S. 790). — ²⁾ Es sei $MA = MB = s$, ferner t_0 der Zeitpunkt des Abgangs der Signale in M , t_1 der Zeitpunkt des Eintreffens des einen Signals in A , t_2 der Zeitpunkt des Eintreffens des anderen Signals in B . Da die Signalgeschwindigkeiten gleich sind, also $v_1 = v_2$, so ist nach der Definition der Geschwindigkeit $s/(t_1 - t_0) = s/(t_2 - t_0)$, folglich $t_1 = t_2$.

ohne weiteres, daß allein das „klassische“ Additionstheorem der Geschwindigkeiten $w = u + v$ und die „Galileitransformation“ Geltung beanspruchen können¹⁾.

Um jedes Mißverständnis auszuschließen, sei das Schlußverfahren, das uns auf die notwendige Eindeutigkeit der Glz. führte, in folgender übersichtlicher Fassung wiederholt:

1. Die Fadenglz. ist in allen gegeneinander bewegten Systemen übereinstimmend.

2. Momentane Ereignisse an zwei Punkten eines Systems, welche mit der Fadenglz. dieses Systems an den gleichen Punkten nicht übereinstimmen, sind nicht gleichzeitige Ereignisse dieses Systems.

3. Gehen in einem System K Signale gleicher Geschwindigkeit vom gleichen Punkte gleichzeitig aus, so erreichen sie die gleichweit vom Ausgangspunkt entfernten Punkte A und B gleichzeitig. Die Ereignisse des Eintreffens der Signale an diesen Punkten sind also gleichzeitige Momentanereignisse dieses Systems.

Aus Satz 2 folgt: Angenommen, in einem System K stimmt das Eintreffen der Signale gleicher Geschwindigkeit in A und B mit der Fadenglz. dieses Systems in A und B nicht überein, so wäre es im System K nicht gleichzeitig. Da es aber nach Satz 3 gleichzeitig im System K ist, so führt die Annahme auf einen Widerspruch. Das Eintreffen der Signale gleicher Geschwindigkeit in A und B stimmt also mit der Fadenglz. des gleichen Systems überein (Satz 4).

Aus Satz 1 und Satz 4 folgt: *Werden in zwei (oder mehreren) gegeneinander bewegten Systemen Signale gleicher Geschwindigkeit abgesandt (d. h. ist die Signalgeschwindigkeit nach verschiedenen Richtungen in K gleich und ebenso in K' gleich), so stimmt die auf diese Weise bestimmte Glz. in allen Systemen überein.* Die Glz. durch Signale gleicher Geschwindigkeit ist also *notwendig* eindeutig, mit anderen Worten, die Glz. als reale Beziehung ist absolute Glz. Die Anschauung vermittelt uns auf diese Weise eine unmittelbar gewisse Einsicht in die Eindeutigkeit der Glz. und die Unmöglichkeit verschiedener gleichzeitiger Gleichzeitigkeiten. Die absolute Zeit als *notwendige* Anschauungsform schließt es aus, daß auch eine nicht absolute Zeit anschaulich sei.

Man ersieht aus den angeführten Beispielen, daß wir eine deutliche, mathematisch exakte Vorstellung von Glz. und von einem Signal von unendlich großer Geschwindigkeit sehr wohl haben, eine Anschauung,

¹⁾ Genauerer Probl. d. Glz., S. 67f.

welche uns zu unbedingt sicheren Sätzen berechtigt, und es ist erkenntnistheoretisch bedenklich, davon keine Notiz zu nehmen und zu glauben, Glz. lasse sich auch entgegen unserer anschaulichen Vorstellung „nach freiem Ermessen“ festsetzen, oder etwas Physisch-Wirkliches könne unserer notwendigen Anschauung von Glz. widersprechen. Es kann physisch betrachtet, d. h. im Hinblick auf die Natur, nur *eine* objektive Zeit und Glz. geben, ebenso wie es nur *einen* objektiven Raum, nur *eine* räumliche Welt geben kann. Man stoße sich hier nicht an dem Ausdruck „Anschauung“ und „anschaulich“, welcher etwas ganz anderes meint, als eine allein auf *sinnliche* Erlebnisse sich berufende Vorstellung. Wie man das formallogisch konsequente System einer anders gearteten, in ihren Ergebnissen abweichenden Arithmetik durch Hinweis auf die Notwendigkeit des Zahlbegriffs und der ursprünglichen Zahlgesetze, also letztthin nur durch „Anschauung“ geistiger Art widerlegen könnte, nicht aber durch einen logischen Beweis, der nirgends auf unmittelbar Gegebenes zurückgreift (wobei wir voraussetzen, daß die Arithmetik nicht aus der formalen Logik abgeleitet werden kann), so kann auch die von der üblichen Zeitauffassung abweichende Lehre von der relativen, vieldeutigen Zeit durch Hinweis auf die Notwendigkeit und Unabänderlichkeit unserer Zeitanschauung zurückgewiesen werden, nicht aber durch einen logisch geführten Beweis allein, der sich nur auf Prämissen stützen könnte, während es sich hier gerade um die ersten Voraussetzungen selbst handelt.

Daß die Glz. *notwendig* als eindeutig (invariant) gedacht werden muß und vieldeutige (variante) Glz. unmöglich sind, geht auch aus folgender Überlegung hervor: Werden gleich lange Strecken auf derselben Linie gegeneinander bewegt, so begegnen sich die rechts gelegenen Endpunkte derselben gleichzeitig mit den links gelegenen. Denn würden in dem Augenblick, da die einen Enden sich begegnen, die anderen Enden nicht zusammenfallen, so wären die Strecken für diesen Augenblick nicht kongruent, was der Voraussetzung widerspricht. Nun denken wir uns zwei einander stets berührende, um den gemeinsamen Mittelpunkt M gegeneinander gedrehte, gleich große Kreisscheiben K und K' mit dem Radius r . Es sind dann die Umfänge der beiden Kreisscheiben kongruent, und zwar zweifellos *eindeutig* (von K wie von K' aus betrachtet) kongruent, da sie sich stets decken¹⁾,

¹⁾ Genauer: zu dem Zeitpunkt, da zwei Punkte P und P' der Kreisperipherien sich begegnen, fallen beide Kreisumfänge von P bis P und von P' bis P' gerechnet zusammen, sind also für diesen Zeitpunkt eindeutig kongruent, und da dies für jeden Augenblick und für jedes sich begegnende Punktpaar gilt, so sind die Kreisumfänge dauernd eindeutig kongruent.

und das gleiche gilt von den Radien, denn es deckt sich in jedem Augenblick ein Radius von K' mit einem Radius von K . Denken wir uns ferner um M auf K einen zweiten konzentrischen Kreis mit dem Radius $r/4$ gezogen, dann entspricht auch diesem kleineren Kreis ein Kreis auf K' mit dem Radius $r/4$, der mit jenem sich stets deckt, so daß also auch die Umfänge und Radien der kleineren Kreise eindeutig kongruent sind. Da nun die Kreisumfänge sich wie die Radien verhalten, so ist ein Viertel des Umfangs des großen Kreises von K gleich dem ganzen Umfang des kleinen Kreises von K , und das gleiche gilt für K' , und da die Umfänge der kleinen Kreise eindeutig kongruent sind, so sind es notwendig auch die Viertelumfänge der großen Kreise¹⁾. Wenn nun die Enden der Viertelbogen bei der Drehung sich treffen, so begegnen sie sich, weil es eindeutig kongruente Strecken sind, eindeutig gleichzeitig. *Diese Glz. gilt also sowohl für K wie für K'* , weil die Kongruenz sowohl für K wie für K' gilt. Denkt man sich noch eine dritte mit anderer Geschwindigkeit um M gedrehte Scheibe K'' und die gleiche Konstruktion mit dieser wiederholt, so ergibt sich, daß auch für diese Scheibe die gleiche Glz. gilt, so daß man den Satz aussprechen kann: Auf der Peripherie beliebig vieler, mit beliebiger Geschwindigkeit konzentrisch gegeneinander gedrehter gleich großer Kreisscheiben besteht notwendig die gleiche, eindeutige, invariante Glz. Nimmt man nun für den Radius des kleineren Kreises anstatt des vierten Teils von r den hundertsten oder hunderttausendsten, d. h. einen beliebig kleinen Teil, und läßt man zugleich r beliebig groß werden, so geht die Drehbewegung an der Peripherie in Translationsbewegung allmählich über, ohne daß sich an der Gültigkeit der Schlüsse etwas ändert. Die gegeneinander gedrehten Systeme K und K' werden dann im Grenzfalle in Gebieten der Peripherie zu den gleichförmig geradlinig bewegten Systemen der speziellen Relativitätstheorie, behalten aber ihre eindeutige, invariante Glz. bei. Also zeigt sich auch auf diese Weise, daß der Glz.-Begriff der speziellen Relativitätstheorie unhaltbar ist und daß einzig und allein die absolute, eindeutige und invariante Glz. Geltung beanspruchen kann.

¹⁾ Da auf den überall sich berührenden Ebenen die Umfänge der beiden Kreisscheiben sich stets decken und der Radius der einen Scheibe in jedem Augenblick mit einem Radius der anderen Scheibe sich deckt, also die Umfänge und Radien eindeutig kongruent sind, so ist auch das Verhältnis Umfang : Radius auf K' das gleiche wie auf K . Unsere Betrachtungen sind somit unabhängig von der Verhältniszahl Umfang : Radius (dem „Krümmungsmaß“) und würden auch gelten, wenn man eine nicht-euklidische Geometrie zugrunde legen wollte. Nur muß auf beiden Scheiben die gleiche Geometrie angenommen werden (sie bilden ja eine einzige Ebene), während Einstein anders verfährt (vgl. das im Text Folgende).

Man kann die gegeneinander gleichförmig gedrehten Scheiben auch zur (theoretischen) Ermittlung der Glz. verwenden. Man denke sich zwei (beliebig kleine) Einheitsmaßstäbe, die, in K nebeneinander gelegt, gleich lang sind. Der eine davon werde nach K' hinübergereicht und es werde nun die Peripherie der K -Scheibe mit dem zu K ruhenden Maßstab ausgemessen und ebenso die Peripherie der bewegten K' -Scheibe mit dem zu K' ruhenden Maßstab. Es kann dann über die Zahl, wie oft die Maßstäbe jeweils angelegt werden müssen, und über das Sich-Decken, also die Kongruenz der beiden Scheibenumfänge zwischen K - und K' -Beobachtern, keine Meinungsverschiedenheit geben. Angenommen nun, es gehen in beiden Fällen n Maßstäbe auf den ganzen Umfang, dann sind, da die Umfänge eindeutig gleich sind, auch je zwei zueinander bewegte, an die Peripherie gelegte Maßstäbe von eindeutig gleicher Länge. Ihre Endpunkte begegnen sich daher eindeutig gleichzeitig. Angenommen, es gehen auf die Peripherie der K -Scheibe n Maßstäbe und auf die Peripherie der K' -Scheibe m Maßstäbe, also eine andere Anzahl, so gehen auf eindeutig gleiche Strecken einmal n und einmal m gleiche Teilstrecken. Folglich hat der eine längs des Umfangs angelegte Maßstab die Länge U/n und der andere die Länge U/m , wodurch das Längenverhältnis je zweier zueinander bewegter Maßstäbe eindeutig (invariant) gegeben ist. Jeder peripher angelegte K' -Maßstab hat die eindeutige Länge n/m , wenn der K -Maßstab als Einheitsmaß festgesetzt ist, denn es gilt dann die Gleichung $n \cdot 1 = m \cdot x$, also $x = n/m$. Trägt man nun auf einem längs des Umfangs angelegten K -Maßstab die Strecke n/m ab, so erhält man wieder die eindeutige Glz. bei Begegnung der Enden des K' -Maßstabes mit den Endpunkten dieser Strecke. Diese Glz. gilt also übereinstimmend für K und für K' und für beliebige um den gleichen Punkt mit beliebiger Geschwindigkeit gedrehte Systeme. Auch hier gehen mit wachsendem Radius die Systeme K , K' usw. an der Peripherie in die gegeneinander bewegten Systeme der speziellen Relativitätstheorie über, in denen also ebenfalls invariante Glz. besteht.

Bei dieser Sachlage ist es nicht zu verwundern, daß die gegeneinander gedrehten Kreisscheiben Einstein besondere Schwierigkeiten bereiten. Nach der Relativitätstheorie sollen Radius und Peripherie der in einem Inertialsystem ruhenden K -Scheibe mit zu K ruhenden, beliebig kleinen Einheitsmaßstäben ausgemessen die Verhältniszahl π ergeben, auf K also die euklidische Geometrie gelten. Längs der Peripherie der gedrehten K' -Scheibe dagegen sollen mehr zu K' ruhende Einheitsmaßstäbe aneinandergereiht werden können, als auf die Peripherie der K -Scheibe K -Maßstäbe gehen, was damit begründet wird, daß der tangential angelegte K' -Maßstab,

von K aus beurteilt, die Lorentz-Kontraktion erfahre. Auf K' gelte also eine nicht-euklidische Geometrie¹⁾.

An dieser Darstellung ist zunächst interessant, daß hier die Lorentzkontraktion offenbar als (relativ-) real aufgefaßt wird. Für den K -Beobachter muß die Verkürzung der bewegten Maßstäbe wirklich sein, denn es gehen mehr von ihnen auf eine bestimmte Strecke, als wenn die gleichen Maßstäbe an die *gleiche* Strecke ruhend angelegt werden. Zu der (relativ-) realen Verkürzung des bewegten Maßstabes gehört aber unweigerlich die (relativ-) reale Glz. (wie sich aus der Begegnung der Enden der Maßstäbe ergibt) und man versteht dann nicht mehr, wieso die Glz. in K „nach freiem Ermessen“ definiert sein kann. Eine solche Definition könnte doch nur eine scheinbare oder nach freiem Ermessen festgesetzte Verkürzung bewegter Stäbe zur Folge haben, *niemals aber auf die Anzahl von realen Maßstäben, die durch eine reale Meßoperation an eine reale Strecke gelegt werden können, einen Einfluß haben*²⁾. Man kann dies auch so ausdrücken: Der K -Beobachter weiß nun durch das Experiment mit der gedrehten Scheibe genau, um wieviel der bewegte Maßstab in der Bewegungsrichtung kürzer ist als der ruhende Maßstab. Trägt er auf einem ruhenden Maßstab die Verkürzung ab und stellt er die Uhren an den Enden dieser Strecke auf Glz. ein, wenn die Enden des bewegten Maßstabes vorbeikommen, so erhält er die für ihn richtige und reale Glz.

Ferner ist zu der Einsteinschen Auffassung des Gedankenexperiments mit der gedrehten Scheibe noch folgendes zu sagen: Sind auf K' mehr lückenlos aneinandergelegte Einheitsmaßstäbe erforderlich, um die Peripherie der K' -Scheibe auszumessen, so muß der K' -Maßstab in tangentialer Lage notwendig kürzer geworden sein als der K -Maßstab, und zwar gilt dies *sowohl für den K - wie für den K' -Beobachter*, da für beide die Umfänge sich stets decken, also eindeutig kongruent sind. Dann ist der K' -Maßstab aber verzerrt und die Messungen mit ihm geben ohne Berücksichtigung

¹⁾ Siehe Ann. d. Phys. **49**, 774, 1916. Wir sehen hier von der Frage ab, warum nur der an die Peripherie angelegte Maßstab die Kontraktion erfährt und nicht auch die Peripherie der bewegten Scheibe, auf die er gelegt wird, in welchem Fall die Anzahl der erforderlichen Maßstabanlegungen trotz Kontraktion die gleiche bliebe. Man kann annehmen, daß die in der Scheibe auftretenden Spannungen der Kontraktion derselben entgegenwirken. Anderenfalls müßte die Scheibe infolge der Rotation radiäre Risse bekommen. — ²⁾ Die gleiche Darstellung der Maßverhältnisse auf der rotierenden Scheibe findet sich auch bei M. Born (l. c. S. 211). An anderer Stelle aber behauptet Born, daß die Lorentz-Kontraktion „nur eine Folge der Betrachtungsweise, keine Veränderung einer physikalischen Realität“ sei (l. c. S. 183) — also der gleiche Widerspruch, daß eine nicht reale Maßstabkontraktion Einfluß auf reale Maßverhältnisse haben soll.

seiner Verzerrung keine Auskunft über die auf K' vorliegende Geometrie, wenn es sich um *endgültige* Messungen handeln soll. Eine gleiche Überlegung findet statt, wenn etwa auf den Radius der K' -Scheibe eine andere Anzahl Maßstäbe geht als auf den Radius der K -Scheibe. Andererseits geht es auch nicht an, zu behaupten, auf der K - und K' -Scheibe seien zwar jeweils die gleiche Anzahl Einheitsmaßstäbe zum Ausmessen von Radius und Peripherie erforderlich, dennoch bestehe auf der K' -Scheibe für den K' -Beobachter eine nicht-euklidische Geometrie, weil sein Maßstab, mit dem er die gleichen Maßzahlen erhält, von seinem Standpunkt aus Verzerrungen erleidet, die Messungen mit ihm also eine Korrektur erfordern. Denn dann müßten auf die *gleiche* Strecke (sei es Radius oder Peripherie) einmal n unverkürzte und einmal n verkürzte (oder verlängerte) Einheitsmaßstäbe gehen, was natürlich unmöglich ist. Das Ergebnis ist also folgendes: Durch die K -Messung ist die Maßeinheit und Geometrie auf der K -Scheibe festgelegt. Man kann nun nicht auf der K' -Scheibe eine andere Maßeinheit und andere Metrik einführen, *weil es sich hier um die Ausmessung invariant kongruenter Figuren handelt* und dadurch die Metrik auf K wieder aufgehoben würde, und zwar nicht nur für den K' -, sondern auch für den K -Beobachter. Denn über die Anzahl der jeweils erforderlichen Maßstäbe und über die Kongruenz beider Umfänge und Radien sind sich K - und K' -Beobachter einig. Einstein kann also nicht behaupten, auf der K -Scheibe gelte die euklidische Geometrie und auf der K' -Scheibe eine nicht-euklidische, bzw. er darf das Streckenmaß nicht so „festsetzen“. Denn da die Umfänge und Radien der beiden Scheiben sich stets decken, also eindeutig gleich sind, so ist auch das Verhältnis Umfang : Radius (das „Krümmungsmaß“) auf beiden Scheiben eindeutig gleich, d. h. auf beiden sich berührenden Scheibenflächen gilt notwendig die gleiche Geometrie, sei sie euklidisch oder nicht-euklidisch¹⁾.

Zum Nachweis der Unmöglichkeit der relativistischen Zeit kann ferner, wie uns scheint, noch folgende Vorstellung dienen. Man denke sich zwei Punkte A und B , die sich auf einer Geraden einander nähern, und einen dritten Punkt C , der, auf der gleichen Geraden bewegt, den Punkt A in der Richtung $A-B$ überholt. Es ist dann unmittelbar einleuchtend, daß C gegenüber B eine größere Geschwindigkeit haben *muß*, als A gegenüber B hat, denn mit gleicher Geschwindigkeit kann man nicht überholen. Dabei ist es gleichgültig, wie groß die in Betracht kommenden Geschwindigkeiten sind, der Satz gilt mit unmittelbarer Evidenz für *jede* Geschwindigkeit,

¹⁾ Über die rotierende Scheibe siehe auch die bemerkenswerte Schrift von F. Sandgathe, *Die absolute Zeit in der Relativitäts-Theorie*, S. 63f., Berlin 1928.

er gilt auch dann, wenn A und B sich mit Lichtgeschwindigkeit nähern. Wenn also die Relativitätstheorie behauptet, daß der Lichtpunkt B sich A und C mit gleicher Geschwindigkeit nähert und daß dennoch C den Punkt A überholen kann, so steht dies mit unserer unmittelbar gewissen Anschauung von Bewegung und Zeit in Widerspruch.

Man wird hier wohl einwenden, ein Widerspruch liege nur scheinbar vor, denn vom einen System K aus betrachtet, in welchem A ruht, sei in der Tat die Geschwindigkeit von B gegen C größer als die Geschwindigkeit von B gegen A , auch wenn B die Front eines Lichtwellenzuges ist. Wenn wir dagegen uns in ein anderes System K' begeben, in welchem C ruht, so sei die Geschwindigkeit des Lichtpunktes B gegen C zahlenmäßig gleich der Geschwindigkeit, welche B gegen A von K aus betrachtet hat. Dieselbe identische Bewegung eines Lichtpunktes B und eines Körpers C gegeneinander, die in der relativen Zeit des Systems, in welchem Körper A ruht und C bewegt ist, die Geschwindigkeit $c + v$ hat, hat in der relativen Zeit des Systems, in welchem C ruht, die Geschwindigkeit c , und der scheinbare Widerspruch erkläre sich daraus, daß wir uns beim Wechsel der Systeme in eine anders ablaufende Zeit begeben. Wir setzten also die Eindeutigkeit der Zeit voraus, anstatt sie zu beweisen — *petitio principii*.

Diese Entgegnung steht jedoch, wie uns scheint, auf schwachen Füßen. Denn sie macht die unbewiesene Voraussetzung, daß wir die Zeit und Bewegung stets von einem Bezugssystem aus betrachten müßten, in welchem irgendein Gegenstand ruhe. Gilt jedoch unser Urteil über die Bewegung der drei Punkte unabhängig von irgendeinem Systemstandpunkt, unabhängig von der Vorstellung irgendeines ruhenden Gegenstandes, gilt es mit *Notwendigkeit* für Bewegungen *gegeneinander*, so ist der Einwand hinfällig. Und in der Tat steht unser Satz fest, ganz unabhängig von der Vorstellung irgendeines ruhenden Gegenstandes oder Punktes, wie auch in seiner obigen Formulierung nur von *gegenseitigen* Bewegungen die Rede ist. Es ist keineswegs richtig, daß wir uns bei der verstandesgemäßen (nicht-sinnlichen) Betrachtung der Bewegung stets auf einen Systemstandpunkt stellen und stets mit Bezugnahme auf einen ruhenden Bezugskörper urteilen müßten. Vielmehr können wir die Bewegung stets als Bewegung von Körpern, Gegenständen, Punkten *gegeneinander* auffassen und auch dann gilt der Satz mit absoluter Evidenz: Nähern sich die Punkte A und B und überholt ein dritter Punkt C den Punkt A in der Bewegungsrichtung AB , so hat C eine größere Geschwindigkeit gegenüber B als A gegenüber B hat. Da dieser Satz unmittelbar einleuchtet und für alle Größen von Geschwindigkeiten ohne Ausnahme gilt, da er ein objektives, *vor* aller Messung feststehendes, unabhängig von irgendeinem Standpunkt oder Bezugs-

körper gültiges Urteil ist, so muß der ihm widersprechende Satz von der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit in allen gegeneinander gleichförmig bewegten Systemen das Urteil über die *wirkliche* Lichtgeschwindigkeit abgelehnt werden und damit auch die Behauptung von der relativen Glz. als einer wirklichen Glz.

Man vergegenwärtige sich noch einmal an einem anschaulichen Beispiel, worum es sich hier handelt. Angenommen, ich stehe im Gange eines gleichmäßig fahrenden Zuges, dann bewegen sich Bahndamm und mein Standpunkt mit einer bestimmten Geschwindigkeit gegeneinander. Gehe ich sodann in der Fahrtrichtung im Zuge nach vorne, so ist die gegenseitige Geschwindigkeit zwischen mir und dem Bahndamm natürlich größer geworden. Handelt es sich anstatt des Bahndamms um Lichtwellen, die sich auf mich zu bewegen, so verhält es sich ebenso: die gegenseitige Geschwindigkeit wird größer, sobald ich mich gegen die Lichtwellen in Bewegung setze. Das kann ich zwar nicht direkt wahrnehmen und auch (bis jetzt) nicht durch Messung feststellen, aber es ergibt sich mit absoluter Sicherheit *aus dem Sinn der Bewegung selbst*. Kein Theoretiker vermag uns plausibel zu machen, warum im Falle der Lichtwellen die Geschwindigkeit die gleiche geblieben sein soll. Die Relativitätstheorie versucht es *vielleicht* zu erklären, indem sie behauptet, daß, sobald ich mich in Bewegung setze, ich mich in einer anderen Zeit befinde als vorher, daß in einem anders bewegten System der Zeitablauf der Uhren und aller physischen Vorgänge sich etwas geändert habe. Dem widerspricht aber, daß die Länge des in K ruhenden Einheitsmaßes für Raum- und Zeitstrecken gleich sein soll der Länge des in K' ruhenden Einheitsmaßes für Raum- und Zeitstrecken, wie ausdrücklich gesagt wird¹⁾ und wie es auch die Gleichberechtigung der Systeme erfordert. Demnach wäre also das Zeit- und Längenmaß des K' -Beobachters *für diesen selbst* nicht geändert und die Beobachter sollen mit *gleich langen* Maßstäben und *gleichen* Sekunden die wirkliche Geschwindigkeit desselben Lichtsignals jedesmal gleich c ermitteln, obwohl sie zueinander bewegt sind — eine unmögliche Zumutung an unser Vorstellungsvermögen. Aber auch wenn der Zeitablauf der Uhren in einem anders bewegten System

¹⁾ So z. B. A. Kopff: „Wir nehmen an, daß die beiden Meßuhren, die gleich laufen, so lange sie in K ruhen, auch dann gleich laufen, wenn die eine in K , die andere in K' ruht, und zwar für Beobachter in K bzw. K' . . ., ein Maßstab behält innerhalb jedes Systems, in welchem er ruht, seine Länge; ebenso eine Uhr ihren Gang, wenn sie von einem System zu einem anderen gebracht wird“ (Grundzüge der Einsteinschen Relativitätstheorie, 2. Aufl., S. 26 u. 45). Ebenso N. Weyl: „Eine Uhr besitzt immer wieder, wenn sie in dem bewegten Meßsystem zur Ruhe gekommen ist, dieselbe Eigenperiode“. Raum-Zeit-Materie, 1923, S. 172.

ein anderer wäre, so wäre damit nicht viel gewonnen. Denn man muß sich dann fragen: ist denn der Zeitablauf der Uhren *die Zeit* selbst? Ist Veränderung im Zeitablauf überhaupt denkbar ohne den Untergrund einer unveränderlich fließenden Zeit? Ist ganz im allgemeinen Veränderung vorstellbar, ohne das Unveränderte, zu dem es im Gegensatz steht? Und ist nicht dieses Unveränderte in diesem Falle die „absolute“, d. h. eindeutige Zeit? Man hat nichts davon gehört, daß die Relativitätstheorie auf diese Fragen eine passende Antwort bereit hat, und man kann nicht sagen, daß durch die Behauptung von den relativen Zeiten die Gleichheit der Lichtgeschwindigkeit in verschieden bewegten Systemen irgendwie verständlicher geworden sei.

b) *Relativität und Wirklichkeit*. Nicht weniger schwerwiegend sind die erkenntnistheoretischen Bedenken, die sich daraus ergeben, daß die Relativitätstheorie, nachdem die Feststellbarkeit und Realität der Glz. erwiesen ist, zu dem Begriff einer relativ-realen Glz., also einer *relativ-realen Beziehung* ihre Zuflucht nehmen müßte. Ist die Glz. eine reale Beziehung, was, wie gezeigt, zutrifft, so wäre notwendig auch die Verkürzung des bewegten Stabes und die Gangverlangsamung der bewegten Uhr (auf dem Wege von *A* nach *B*) real, aber freilich nur *relativ-real*, d. h. für jeden anders bewegten Beobachter eine andere. Von denselben zwei zu einander bewegten Uhren geht dann die eine in Wirklichkeit sowohl langsamer als auch rascher als die andere, je nachdem wir uns auf den Boden der einen oder anderen Systemwirklichkeit stellen. Ebenso ist von denselben zwei zueinander bewegten Maßstäben der eine in Wirklichkeit sowohl länger wie auch kürzer als der andere, je nachdem... und beide verschiedene Wirklichkeiten desselben Dinges „gleich wirklich“ und „gleich berechtigt“¹⁾. Ja, nicht nur der einzelne Maßstab ist verkürzt, sondern, da man sich beliebig viele in dem bewegten System *K'* ruhende Maßstäbe aneinandergelegt denken kann, so ist sozusagen der ganze Raum, in dem der *K'*-Beobachter sich ruhend befindet, für den *K*-Beobachter in der Bewegungsrichtung wirklich kontrahiert. Aber nur für ihn besteht diese Verkürzung,

¹⁾ So sagt M. Schlick: „Alle Beobachter können mit gleichem Recht als ‚wirkliche‘ Länge des bewegten Stabes diejenige bezeichnen, die sie von ihrem eigenen System aus feststellen“ (ZS. f. Phil. u. phil. Kritik 1915, S. 141) und Einstein selbst sagt gelegentlich von der Lorentz-Kontraktion: „sie besteht für den nicht mitbewegten Beobachter ‚wirklich‘, d. h. in solcher Weise, daß sie prinzipiell durch physikalische Mittel nachgewiesen werden könnte“ (Phys. ZS. 12, 509, 1911; vgl. dazu Probl. d. Glz., Zusatz 46). Auf den Begriff eines Relativ-Wirklichen führt auch — und zwar unabhängig von der vorausgesetzten Realität der Glz. — die relativistische Deutung der Gangverzögerung der hin und her bewegten Uhr (vgl. Probl. d. Glz., S. 138).

während umgekehrt für den K' -Beobachter der Raum K und die Gegenstände in ihm wirklich verkürzt sind.

Absonderliche Vorgänge würden sich auch beim Übergang von einer zur anderen dieser Systemwirklichkeiten abspielen. Man denke sich zwei Systeme K und K' , die in der üblichen Weise mit den X -Achsen parallel und unmittelbar benachbart gelagert seien und zunächst zueinander ruhen sollen. Auf jedem dieser Systeme seien eine beliebige Anzahl Maßstäbe längs der X - und X' -Achse lückenlos aneinandergereiht. Nun erfahre das K' -System mitsamt seinem Beobachter eine beschleunigte und sodann gleichförmige Bewegung in der Richtung der X -Achse gegen das K -System. Mißt nun der K' -Beobachter die Länge des zu ihm bewegten K -Maßstabes mit seinen Maßstäben und seiner Glz., so findet er nach der Relativitätstheorie eine Verkürzung desselben, und, da seine Glz. für ihn real sein soll, so findet er eine für ihn reale Verkürzung des K -Maßstabes¹⁾. Da aber die K -Maßstäbe nach wie vor lückenlos aneinandergereiht sind und da man sich die Anzahl der K - und K' -Maßstäbe beliebig groß denken kann, so ist der ganze K -Raum für den K' -Beobachter in der Bewegungsrichtung wirklich verkürzt. Also ist für den K' -Beobachter während des Übergangs in ein anderes berechtigtes System eine wirkliche Verkürzung des ganzen K -Raumes eingetreten. Angenommen, ich besteige ein Flugzeug und setze mich damit in beschleunigte und sodann gleichförmige Bewegung, so zieht sich der ganze Erdball, ja das ganze Universum für mich (!) in der Bewegungsrichtung in Wirklichkeit zusammen, wobei zu Beginn der Bewegung die Hunderte von Lichtjahren entfernten Sterne phantastische Beschleunigungen aufweisen würden.

¹⁾ Sein eigener Maßstab hat nämlich nach der Relativitätstheorie die Länge 1 behalten. So sagt M. Born: „Ein ruhender fester Maßstab im System S von der Länge 1 soll natürlich auch im System S' die Länge 1 haben, wenn er dort ruht und wenn Vorsorge getroffen ist, daß die übrigen physikalischen Verhältnisse in S' möglichst dieselben sind wie in S (l. c. S. 181). Ebenso A. Kopff, Grundzüge der Einsteinschen Relativitäts-Theorie, 2. Aufl., S. 26. — Man kann die Frage aufwerfen, ob dieser Gleichheit der „Ruhlängen“ der Maßstäbe eine reale Bedeutung zukommt. Da die Glz. in den Systemen K und K' (relativ-) real sein soll, so ist die (relativ-) reale Länge eines zu K bewegten Stabes in K diejenige, welche durch gleichzeitige Projektion seiner Endpunkte auf einen in K ruhenden Maßstab erhalten wird. Es haben nun zwei in den Systemen K und K' jeweils ruhende Maßstäbe offenbar dann die gleiche Ruhlänge, wenn für sie gilt, daß die Länge des K' -Maßstabes gemessen in K gleich ist der Länge des K -Maßstabes gemessen in K' . Es gibt nur *einen* Stab in K' , der gegenüber einem in K gegebenen Einheitsmaßstab diese Bedingung erfüllt. Die gleiche Ruhlänge der Maßstäbe in verschiedenen Systemen ist auf diese Weise (theoretisch) ermittelbar und — da die zur Projektion benötigte Glz. real sein soll — eine *reale* Beziehung. Die Relativitätstheorie macht die Annahme, daß der von K nach K' hinübergereichte Maßstab obige Bedingung erfüllt.

Man denke sich ferner auf der X - und X' -Achse der in der üblichen Weise gegeneinander bewegten Systeme an verschiedenen Stellen zwei momentane Ereignisse E_1 und E_2 . Sind nun E_1 und E_2 für den K -Beobachter nach seinen gemäß der Einsteinschen Definition ausgeführten Messungen gleichzeitig, so sind sie für den Beobachter des K' -Systems nach seinen Messungen nicht gleichzeitig. Für ihn ist vielmehr ein anderes Ereignis E_3 mit E_1 gleichzeitig, wobei E_3 weder für den K - noch für den K' -Beobachter mit E_2 gleichzeitig ist. Begibt sich nun ein Beobachter aus dem K - in das K' -System, so ist für ihn jeweils die Glz. des Systems, in dem er sich befindet, maßgebend. Für ihn ist also E_1 sowohl mit E_2 wie auch mit E_3 gleichzeitig, obwohl E_2 und E_3 zu verschiedenen Zeitpunkten stattfinden. Dasselbe *einmalige* entfernte, momentane Ereignis findet also für unseren Beobachter zu zwei Zeitpunkten seiner Zeitordnung statt. Während es sich in Wirklichkeit nur einmal ereignet, würde es für ihn, d. h. nach seiner Zeitordnung zu wiederholten Malen stattfinden und, da die verschiedenen Systemzeiten alle „gleich wirklich“ und „gleich richtig“ sein sollen, *so gerät seine relative Wirklichkeit in einen hoffnungslosen Konflikt mit der wirklichen Wirklichkeit*. Unserem Beobachter bleibt also nichts anderes übrig, als auf eine zusammenhängende zeitliche Ordnung der Vorgänge in seiner Welt zu verzichten, wenn er sich mit der Logik nicht überwerfen will. Denn in wirklicher Zeit kann ein und dasselbe in Wirklichkeit einmalige Ereignis natürlich nicht zu zwei verschiedenen Zeitpunkten stattfinden. Die zeitliche Ordnung der Ereignisse nach der Relativitätstheorie ist also mit dem Begriff wirklicher Zeit und Glz. unvereinbar.

Übrigens braucht der Beobachter seinen Standpunkt auf der Erdoberfläche gar nicht zu ändern, denn diese selbst begibt sich infolge der täglichen und jährlichen Erdbewegung dauernd von einem in ein anderes berechtigtes System. Die Relativgeschwindigkeit eines Beobachters an der Erdoberfläche gegenüber den Sternen schwankt infolge der Erdrotation innerhalb zwölf Stunden um den doppelten Betrag der Rotationsgeschwindigkeit. Da sich der Beobachter jeweils in einem anderen Inertialsystem befindet, so erfordert dies jeweils eine andere Glz. und führt so ganz spontan auf mehrmaliges Stattfinden desselben einmaligen entfernten Ereignisses, z. B. des momentanen Aufleuchtens eines Fixsterns vom Standpunkt des irdischen Betrachters aus. Der irdische Beobachter lebt so dank der Erdrotation hinsichtlich astronomischer Ereignisse entweder in verschiedenen Wirklichkeiten oder er muß stets seine frühere Wirklichkeit um derjenigen Wirklichkeit willen verleugnen, die im Augenblick gerade Geltung hat, d. h. *die Einheit und Kontinuität des Naturgeschehens wäre für ihn auf-*

gehoben und der Sinn der physikalischen Zeit, eine einheitliche, objektive, zeitliche Ordnung der Ereignisse herzustellen, zerstört. Aus dem gleichen Grunde wären auch für den irdischen Beobachter infolge der (angeblich realen) Lorentz-Kontraktion die räumlichen Abmessungen des Universums dauernd in Umordnung begriffen, es würde unaufhörlich nach einer stets veränderlichen Richtung sich zusammenziehen und zugleich nach einer anderen Richtung sich ausdehnen, so daß für den verzweiferten irdischen Astronomen die dauernde Umordnung von dauernder Unordnung kaum mehr zu unterscheiden wäre. Daß dies alles physikalisch unmöglich ist und hier nur die absurden Konsequenzen einer absurden Voraussetzung zum Vorschein kommen, bedarf wohl keiner weiteren Begründung.

Auf diese Weise kann also ein Ausweg aus den Schwierigkeiten nicht gefunden werden. Es bestätigt sich vielmehr, daß der Begriff einer *relativen Wirklichkeit* ein sich selbst aufhebender, die Wissenschaft von der Wirklichkeit, d. h. die Physik zerstörender Begriff ist. Was wirklich ist oder als wirklich gedacht werden soll, kann immer nur *Eines* sein, kann nicht zugleich so und auch anders sein oder gedacht werden¹⁾. Dies gilt für reale Dinge so gut wie für reale Beziehungen. Relativ und objektiv, Relativierung und Objektivierung sind sich ausschließende Begriffe, weil Eindeutigkeit und Vieldeutigkeit sich ausschließen. Als durch die Entdeckung der Kugelgestalt der Erde die Begriffe Oben und Unten ihrer absoluten Bedeutung enthoben und „relativiert“ wurden (was oben ist, ist auch unten, je nach dem Standpunkt), da wurden sie zugleich als objektiv bedeutungslos erkannt und aus der Liste der physikalischen Begriffe gestrichen. Im Begriff der Realität wird *Eindeutigkeit*, Unabhängigkeit vom Standpunkt des *einzelnen* Beobachters, das Auf-sich-selbst-Beruhens, Sich-selbst-gleich-Sein, ein überstandpunktliches Sein und Geschehen *notwendig* mitgedacht. Eine relative Wirklichkeit, die so und auch anders ist, je nach Standpunkt, Auffassung oder Bezugskörper, bedeutet eine *Contradictio in adjecto*, einen Widerspruch, der den Begriff und mit ihm die Theorie, die ihn benötigte, aufhebt.

Es wäre verfehlt, zur Stützung des Begriffs eines Relativ-Wirklichen auf die *Bewegung* der Körper zu verweisen und zu sagen: Bewegung oder Ruhe eines Körpers hänge vom Bezugskörper ab, sei somit relativ und dennoch zweifellos real (denn sie vermag ja Wirkungen hervorzubringen). Vielmehr verhält es sich so, daß der Begriff der realen Bewegung auch notwendig deren Eindeutigkeit fordert, welcher auch weiter nichts im Wege

¹⁾ Siehe auch H. Driesch, Relativitäts-Theorie u. Weltanschauung. 2. Aufl., S. 47.

steht, als eine gewohnheitsmäßig falsche, unbedachte Auffassung, keineswegs aber irgend etwas, was in der Sache selbst oder unserem Denken begründet wäre. Sagen wir: *Physisch-wirkliche Bewegung besteht in der gegenseitigen Abstands- und Lageänderung der physischen Gegenstände*, so haben wir einen erkenntnistheoretisch einwandfreien und den Tatsachen konformen, auch mathematisch korrekten Begriff und brauchen den logischen Salto mortale, daß Bewegung wirklich und doch zugleich vom beliebigen Standpunkt oder „Bezugskörper“ abhängig sei, nicht mitzumachen. Zu behaupten, *ein Körper habe verschiedene Bewegungen je nach dem Bezugskörper*, auf welchen seine Bewegung bezogen wird, ist genau so unkorrekt, wie zu sagen, *ein Punkt habe verschiedene Abstände*, je nach den Bezugspunkten, die man wählt. Ebenso wie die Punkte *A* und *B* einen und nur *einen* eindeutigen Abstand zueinander haben und die Punkte *A* und *C* einen anderen eindeutigen Abstand, so muß es auch heißen: die Körper *A* und *B* haben eine und nur *eine* eindeutige Bewegung *zueinander*, und die Körper *A* und *C* haben eine andere ebenfalls eindeutige Bewegung *zueinander*. Mit anderen Worten: Die Lage und Bewegung der physikalischen Gegenstände ist nicht relativ, *sondern eine Relation*¹⁾.

Denkt man sich die Verbindungsgeraden zwischen beliebig bewegten Punkten gezogen, so resultieren Abstands- und Winkeländerungen $s = f(t)$ und $\omega = \varphi(t)$, d. h. es ändern sich die Längen der Verbindungsgeraden und die von ihnen eingeschlossenen Winkel, welche Änderungen die Bewegung der Punkte und Körper völlig bestimmen. Man kann dann die Lageänderung als Winkeländerung definieren und so diesen Begriff präzisieren. Es ist zwar nicht unbedingt nötig, von Lageänderung zu reden, da sich alle vorkommenden Bewegungen, auch die Kreis- und Rotationsbewegung, als Abstandsänderungen auffassen lassen. Denn die Kreisbewegung des Punktes *P* um den Mittelpunkt *M*

¹⁾ Den üblichen Bewegungsbegriff der Physik erläutert M. v. Laue (Tägl. Rundschau, 11. August 1920) mit folgenden Worten: „Fährt ein Zug auf idealen stoßfreien Schienen mit unverminderter Geschwindigkeit immer in derselben Richtung, so sind es zwei physikalisch gleichwertige Annahmen, ob ich mein Abteil als bewegt und die Umgebung als ruhend bezeichne oder umgekehrt verfare. Das war die Meinung schon von jeher.“ — Es war aber die falsche Meinung! Richtig dagegen ist es, zu sagen: Es sind zwei physikalisch gleich wertlose, gleich bedeutungslose Annahmen, Sätze ohne physikalischen Inhalt. Der wirkliche Sachverhalt wird allein durch den Satz: „Erdoberfläche und Zug sind geradlinig-gleichförmig gegeneinander bewegt“, richtig ausgedrückt. Der *eine* objektive Tatbestand darf nicht durch zwei inhaltlich verschiedene, logisch sich widersprechende und nur auf den Augenschein sich stützende Urteile ausgedrückt werden. Daß es sich hier nicht um eine nur grammatikalische oder terminologische Streitfrage handelt, ist klar und geht auch deutlich aus den Schwierigkeiten hervor, in die sich die Relativitätstheorie durch die Verwendung des herkömmlichen, aber unklaren und widerspruchsvollen Bewegungsbegriffs verwickelt sieht. — Genauer darüber Probl. d. Glz., S. 79, 154 u. 173f. und K. Vogtherr, Ist die Schwerkraft relativ? 1926, S. 9 u. 34.

impliziert stets weitere Punkte $A, B, C \dots$ des mit M fest verbundenen Raumes, wobei die Abstandsänderungen $AP, BP \dots$ usw. bei konstantem Abstand MP die Kreisbewegung völlig bestimmen. Jedoch ist es richtiger, der einfachen Kreisbewegung eines Punktes P den ihr entsprechenden einfachen mathematischen Ausdruck zu geben und sie als Winkeländerung (Lageänderung) des konstanten Radiusvektors MP gegenüber der zu einem dritten Punkt A der Bahnebene gezogenen Geraden MA aufzufassen, also $\angle PMA = \omega = \varphi(t)$, $MP = r = \text{const.}$ Wichtig ist dabei, daß auch diese Bewegung als *gegenseitige* Bewegung der Bahnebene und des Punktes P aufgefaßt werden muß, wie ja auch der Ausdruck „Änderung von ω im Ablauf der Zeit“ nichts anderes besagt, als *gegenseitige* Drehung der Schenkel MA und MP zueinander, und daß es nicht etwa heißen darf, der Schenkel MA ruht, der Schenkel MP bewegt sich, und auch umgekehrt je nach Auffassung.

Man kann auch die Bewegung anstatt als Abstands- und Lageänderung nur als *gegenseitige* Lageänderung der Gegenstände bezeichnen und diesen Begriff dann genauer als Änderung der Punktabstände und der von den Verbindungsgeraden eingeschlossenen Winkel definieren. Welche dieser Bezeichnungen man wählen will, ist nur eine Frage der Terminologie.

Dieser objektive Bewegungsbegriff, welcher die Bewegung als *eindeutige* Relation zwischen physischen Gegenständen und nicht als Standpunktsangelegenheit auffaßt, gilt zunächst einmal in der Kinematik, aber auch die Einordnung der Dynamik dürfte wohl keine prinzipiellen Schwierigkeiten bieten. Die relativen Begriffe dagegen, wie Rechts und Links, Oben und Unten, sind keine Naturbegriffe. Sie gehören in das Gebiet der sinnlichen Wahrnehmungen, nicht aber in das der Physik als der Wissenschaft von der objektiven Wirklichkeit¹⁾. Und zur Lehre von den *sinnlichen* Wahrnehmungen, einem Zweig der Psychologie, gehört auch die Abhängigkeit der Bewegung vom Beobachtungsstandpunkt oder *ruhend* vorgestellten Bezugskörper, keineswegs aber in die Kinematik und Physik als Wissenschaft von Objekten. Hier kann sie so wenig einen Platz beanspruchen, wie etwa die Perspektive, d. h. die Lehre von der Abhängigkeit der gesehenen Gestalt vom (wirklichen oder gedachten) Standpunkt des Beobachters. Dieser neue Bewegungsbegriff führt also einen Schritt weiter auf dem Wege der Befreiung von einem anthropomorphen, im sinnlichen Augenschein befangenen Standpunkt der Naturbetrachtung.

(Ein weiterer Artikel folgt.)

¹⁾ Einstein beruft sich gelegentlich auf die kinetische Energie als Beispiel eines Relativ-Wirklichen (siehe Naturwissensch. 7. 699f., 1919). Es braucht nicht gesagt zu werden, daß, wenn Bewegung nichts Relativ-Reales ist, die kinetische Energie es ebenfalls nicht sein kann.

Herstellung von Seignettesalzpräparaten zur Erzielung reproduzierbarer Messungen.

Von **Hermann Körner** in Hamburg.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 31. März 1935.)

In vorliegender Arbeit wird auf die Erzeugung von Seignettesalzkristallen eingegangen, da diese gewisse Schwierigkeiten bereitet. Ferner wird die Herstellung der Präparate beschrieben, wobei die Elektrodenfrage eine hervorragende Rolle spielt. Dann wird an Hand bekannter Eigenschaften der unbehandelten Präparate die Notwendigkeit einer weiteren Behandlung nachgewiesen. Einige Apparate, mit deren Hilfe der Kristall in der erforderlichen Weise präpariert wird, sind beschrieben. Zum Schluß folgen experimentelle Beweise der Reproduzierbarkeit. — Die Arbeiten über Seignettesalzkristalle werden fortgeführt. Sie erstrecken sich auf die Restladungen, die piezoelektrischen Moduln, das Leitvermögen und die Dielektrizitätskonstante der so behandelten Kristalle.

Die Industrie zeigt ein reges Interesse für den großen Piezoeffekt des Seignettesalzkristalles. Leider waren bisher alle Erscheinungen am Seignettesalzkristall nicht reproduzierbar, daher konnte er bisher noch keine technische Verwendung finden.

Das Herstellen der Seignettesalzkristalle geschah mit kleinen Abweichungen mit dem von Erich Schwartz¹⁾ veröffentlichten Kristallzuchtapparat. Der Kristallisationspunkt der gesättigten Seignettesalzlösung wurde dadurch bestimmt, daß man in die Lösung einen Seignettesalzkristall von etwa $\frac{1}{2}$ cm Kantenlänge hineinhängte und die Geschwindigkeit des Weglösens dieses Kristalls beobachtete. Bewahrte der Kristall in der Lösung 1 Stunde unverändert seine Gestalt, so nahm man ihn heraus und hängte statt seiner den Impfling an einem Menschenhaar in die Lösung. Ein Menschenhaar kam deshalb zur Verwendung, weil an Zwirn, Seide und sonstigen Fäden sich längs des ganzen Fadens kleine Kristalle bilden. Der Zuchtapparat wurde so umgebaut, daß das Hineinhängen des Impflings die Temperatur der Luft im Thermostatengefäß und über der gesättigten Lösung fast nicht störte, wie dieses durch Hineinströmen von kalter Luft in das Thermostatengefäß bewirkt werden kann. In diesem Falle würde die kalte Luft die Oberfläche der gesättigten Seignettesalzlösung abkühlen, wodurch sich viele kleine Kriställchen bilden, die Anlaß zur Bildung von Bodenkörpern geben würden. Durch Glasfenster konnte der wachsende Kristall dauernd beobachtet werden, ohne daß man auch nur den Zucht-

¹⁾ Erich Schwartz, Elektr. Nachr.-Techn. **9**, 482, 1932.

apparat zu berühren brauchte. Die Temperaturregelung, d. h. das Senken der Temperatur im Thermostatengefäß, geschah automatisch und vollkommen kontinuierlich, und zwar für eine bei 30°C gesättigte Lösung von 5 Litern um $1/10^{\circ}\text{C}$ in 24 Stunden. Auf diese Weise erhielt man Kristalle bis zu 200 g schwer (siehe Fig. 1). Um die gewünschten Präparate zu erhalten, mußte der Kristall zerschnitten werden. Dieses geschah mit einer Vorrichtung, bei der sich ein nasses Gummiband dauernd in der Richtung des gewünschten Schnittes durch den Kristall bewegte und ihn so an dieser Stelle weglöste. Durch langsames, kontinuierliches Bewegen des Kristalls konnten die Schnittflächen ziemlich gerade gestaltet werden. Um noch

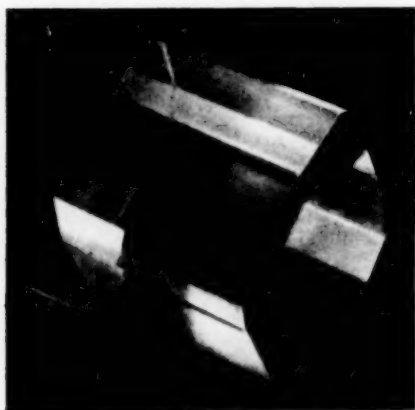


Fig. 1.

vorhandene Unebenheiten vom Präparat zu entfernen, wurde es auf Sandpapier geschliffen und hiernach auf einer Mattglasplatte mit einem entsprechend feinen Schleifmittel. Um das Präparat durchsichtig und klar, selbst für optische Zwecke, verwendbar zu machen, rieb man es auf Atlasseide, die teils angefeuchtet, teils trocken war. Das so erhaltene Präparat konnte mit Elektroden versehen werden. Die Elektrodenfrage ist von Bedeutung, weil Präparate unter den gleichen Versuchsbedingungen, aber mit

verschiedenen Elektroden versehen, verschiedene Ergebnisse lieferten¹⁾. Es besteht die Möglichkeit, das Präparat mit Flüssigkeitselektroden zu versehen, d. h. Elektroden mit gesättigter Lösung²⁾ bzw. Quecksilberelektroden³⁾ oder Folieelektroden zu verwenden, z. B. Aquadag und Bleifolie oder Zinnfolie mit Schellack aufzukleben⁴⁾ bzw. mit Kanadabalsam in Xylol⁵⁾. In Fig. 2 ist eine Flüssigkeitselektrode mit gesättigter Lösung schematisch dargestellt. Auf das Seignettesalzkristallpräparat sind zwei Glasröhren mit in Amylacetat gelöstem Celluloid aufgeklebt. In diese Röhren wird gesättigte Seignettesalzlösung gefüllt. Um nicht zuviel Lösung am Seignettesalzkristall zu haben, wird Quecksilber in die Lösung gefüllt. Das Quecksilber verdrängt die Seignettesalzlösung und läßt davon nur sehr wenig am Seignettesalzkristall, wie in Fig. 2 angedeutet.

¹⁾ A. Zeleny u. J. Valasek, *Physical Review* (2) **46**, 450, 1934, No. 6; P. Kobeko u. I. Kurtschatov, *ZS. f. Phys.* **66**, 192, 1930. — ²⁾ P. Kobeko u. I. Kurtschatov, *ZS. f. Phys.* **66**, 192, 1930. — ³⁾ Erich Schwartz, *Elektr. Nachr.-Techn.* **12**, 481, 1932. — ⁴⁾ J. Valasek, *Phys. Rev.* (2) **19**, 485, 1922. — ⁵⁾ J. Errera, *Phys. ZS.* **32**, 369, 1931.

In Fig. 3 ist eine schematische Darstellung von einem Präparat mit Quecksilberelektroden gegeben. An dem Seignettesalzkristallpräparat sind zwei Glasplatten mit einem Gemisch von Wachs und Kollophonium so befestigt, daß zwischen den Glasscheiben und dem Kristall ein Abstand von etwa 1 bis 2 mm bleibt. In den so entstandenen Rand aus Wachs und Kollophonium sind zu beiden Seiten des Kristalls zwei kleine Kapillaren eingekittet. Durch diese Kapillaren wird das Quecksilber in den Hohlraum

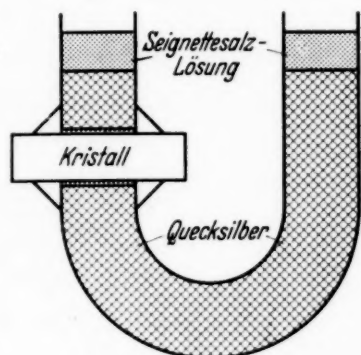


Fig. 2.

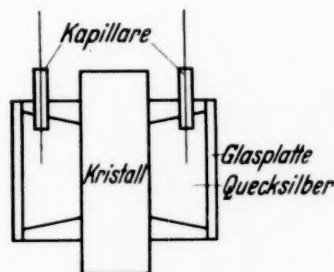


Fig. 3.

gefüllt, der sich zwischen dem Kristall und der Glasscheibe befindet. In der Figur ist das Quecksilber in den Hohlräumen angedeutet. Hierauf wird ein Draht durch jeweils eine Kapillare gesteckt.

Diese Elektroden haben den Nachteil, daß sie das Präparat unhandlich machen. Für piezoelektrische Messungen, bei denen der Druck auf die Fläche wirken soll, auf der die Elektroden angebracht sind, ist diese Art der Elektroden vollkommen untauglich.

Die Folieelektroden haben den Nachteil, daß sie den Kristall nicht innig genug berühren. Ein Herandrücken ist bei piezoelektrischen Messungen unerwünscht, da sonst bereits eine Vorspannung vorhanden ist. Es gelangen Elektroden zur Verwendung, wie sie in Fig. 4 schematisch dargestellt sind. Durch Anhauchen befeuchtet man die Flächen des Seignettesalzkristallpräparats, die mit Elektroden versehen werden sollen, legt sodann auf die feuchte Kristallfläche eine Goldfolie von 0,002 mm Dicke. Auf diese Weise wird eine innige Berührung des Seignettesalzkristalls mit der Folie geschaffen. Zur Leitung des elektrischen Stromes lag eine stärkere Silber-

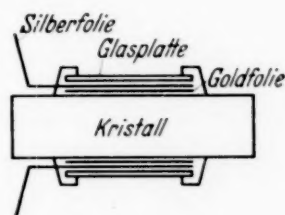


Fig. 4.

folie mit angelöteten Drähten auf der Goldfolie. Auf der Silberfolie befand sich weiterhin eine Glasplatte, die mit Apiezonwachs auf den Kristall gekittet war. Das Präparat ist zur Erzielung qualitativ und quantitativ

reproduzierbarer Ergebnisse noch nicht verwendungsfähig, man muß es erst von der Feuchtigkeit der Atmosphäre unabhängig machen. Die Temperatureinflüsse kann man ausgleichen, indem man die Messungen in

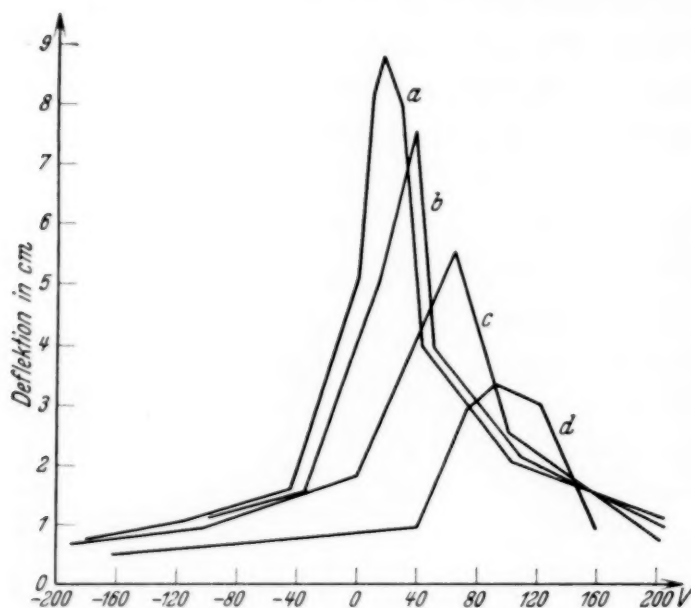


Fig. 5.

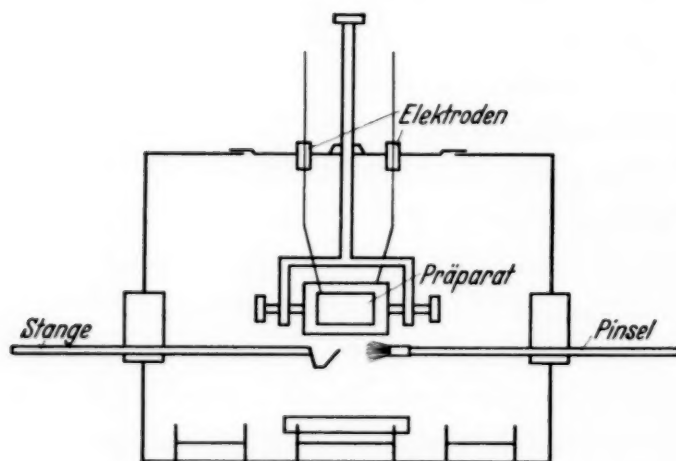


Fig. 6.

c nach 3 Tagen Trocknen und *d* nach 12 Tagen Trocknen. Diese Messungen zeigen, daß es darauf ankommt, einen bestimmten Trocknungsgrad einzuhalten, um gleichbleibende Meßergebnisse zu erhalten. Diese Schwierigkeit wurde durch folgendes Verfahren behoben²⁾: In Fig. 6 ist ein Apparat schematisch dargestellt, in welchem das Präparat mit einem chemischen Trockenmittel getrocknet und bei Erreichung des gewünschten Trocknungs-

einem Thermostaten ausführt. Zur Umgehung des Einflusses der Feuchtigkeit bringt man den Kristall während der Dauer der Messungen in die Nähe eines chemischen Trockenmittels. Er wird mehr und mehr austrocknen, deshalb erhält man quantitativ verschiedene Ergebnisse, je nachdem, wie weit die Trocknung vorgeschritten ist. Dieses hat Valasek¹⁾ bereits im Jahre 1922 festgestellt. Er hat den Piezoeffekt untersucht für eine Belastung von 250 g bei verschiedenen Zeiten der Trocknung und bei verschiedenen Feldstärken. In Fig. 5 sind seine Messungen dargestellt. Die Kurve *b* ist erhalten worden nach 1 Tag Trocknen mit Phosphorpentoxyd,

¹⁾ J. Valasek, Phys. Rev. (2) **19**, 485, 1922. — ²⁾ Patentanmeldung K 136 408 IV b/12 g.

grades mit einer geeigneten Substanz überzogen wird. Der Kristall befindet sich in einem luftdicht abgeschlossenen Behälter; auf dessen Boden befinden sich zwei Näpfe mit einem Trockenmittel, ferner ein Napf mit einer Flüssigkeit zum Überziehen des Präparats. Um den Zeitpunkt festzustellen, an dem der Überzug erfolgen muß, sind die Elektroden mit einem Bernsteinschalter verbunden, der es gestattet, das Präparat einmal an eine Stromquelle zu legen und nach einer Zeit von t Sekunden an ein Galvanometer (siehe Fig. 7). Beobachtet man die ballistischen Ausschläge, so läßt sich ein hinreichend guter Trocknungsgrad durch einen von t unabhängigen Ausschlag

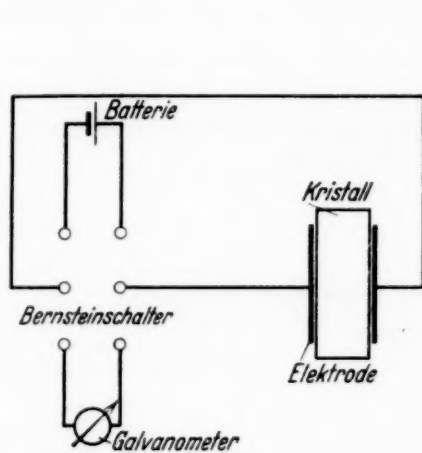


Fig. 7.

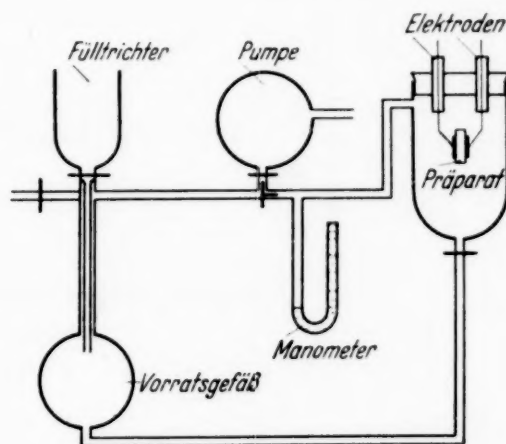


Fig. 8.

feststellen. Ist dieser Zeitpunkt gekommen, so entfernt man den Deckel mit einer beweglichen Stange von dem Gefäß mit der Flüssigkeit, mit der man mittels eines Pinsels das Präparat bestreicht. Der Deckel ist geeignet mit Filz versehen, um ein Austrocknen der Flüssigkeit zu verhindern. Ist das Präparat angestrichen, so ist es nach Trocknung der aufgetragenen Flüssigkeit verwendungsfähig.

Im Gebrauch zeigte dieser Apparat, daß ein mit Quecksilberelektroden versehenes und mit Schwefelsäure getrocknetes Präparat einen Dauerstrom von der Größenordnung 10^{-8} Amp. liefert. Es bestand die Möglichkeit, daß die Schwefelsäure mit dem Seignettesalz eine chemische Verbindung einging, bei der ein elektrischer Strom frei wurde und sich ein Sulfat gebildet hätte, das mit einer Bariumchloridfällung nachweisbar sein müßte. Eine chemische Untersuchung mit Bariumchlorid hat ergeben, daß auch Seignettesalz mit Bariumchlorid einen weißen, körnigen Niederschlag bildet, der vorübergehend verschwindet, jedoch bei weiterer Hinzusetzung von Bariumchlorid bleibt. Der Niederschlag ist kein Bariumsulfat, da er bei Hinzusetzen von Schwefelsäure verschwindet. Es liegt die Annahme nahe, daß

das Seignettesalz in der Schwefelsäureatmosphäre sehr schnell verwittert und das innere Feld von $1,6 \cdot 10^{-7}$ Coulomb/cm² ($= 4,8 \cdot 10^2$ CGS) bei 0° C¹⁾ sich verändert, so daß eine Ladung zwischen den Elektroden entsteht.

Um von chemischen Trockenmitteln irgendwelcher Art unabhängig zu sein, wurde der Apparat gebaut, der in Fig. 8 dargestellt ist. Die Trocknung des Präparats geschieht dadurch, daß man den Raum evakuiert, in dem sich der Kristall befindet. Die Isolationskontrolle wird ermöglicht durch zwei isoliert eingeführte Elektroden, die wie in Fig. 7 dargestellt, geschaltet sind.

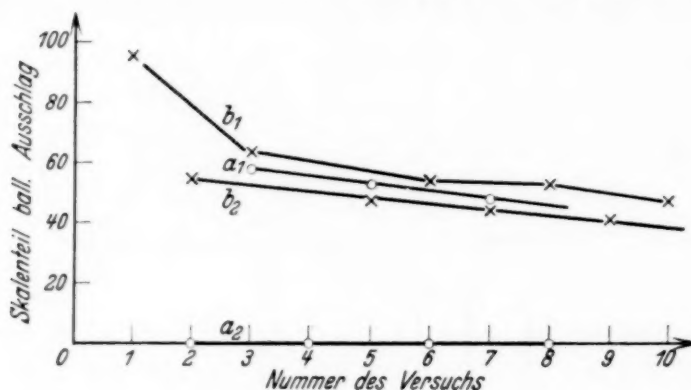


Fig. 9.

Ist der Trocknungsgrad hinreichend gut, so wird die durch einen Fülltrichter in ein Vorratsgefäß gefüllte Flüssigkeit (alkoholfreier Acetonlack) in den Raum gelassen, bis das Präparat vollständig bedeckt ist. Hierauf wird sie wieder abgelassen durch entsprechendes Öffnen der Hähne. Nach dem Trocknen ist das Präparat verwendungsfähig.

In Fig. 9 sind Kurven dargestellt, wie sie mit den Anordnungen aus den Fig. 7 und 8 erhalten wurden. Der Kristall wurde $4\frac{1}{2}$ Minuten an Spannung gelegt, dann einmal sofort (Kurve b_1) und einmal nach 2 Minuten (Kurve b_2) über das ballistische Galvanometer entladen, dann wieder sofort geladen usw.; die Vorzeichen der Spannungen waren alternierend. Als Abszisse ist die Nummer der Entladung aufgetragen, als Ordinate die Ausschläge des ballistischen Galvanometers in Skalenteilen. Die Kurven a sind vor dem Trocknen und Überziehen gemessen, die Kurven b nach dem Trocknen und Überziehen, also am fertigen Präparat. Die Kurven a besitzen ein derart gutes Leitvermögen, daß die Ladung durch Entladen für die Zeit $t = 0$ noch gemessen werden kann, während für die Zeit $t = 2$ Minuten keine Ladung mehr nachweisbar ist. Mit zunehmender Trocknung gehen die Kurven a schließlich in die Kurven b über. Die Kurven zeigen, daß der

¹⁾ M. Staub, Phys. ZS. **35**, 720, 1934; J. E. Forbes u. Hans Müller, Phys. Rev. (2) **45**, 736, 1934.

Kristall bei fortgesetzter $+$ - und $-$ -Ladung dielektrisch etwas ermüdet. (Dieses ist anscheinend durch die Temperatur bedingt.) Läßt man ihn ausruhen, z. B. über Nacht, und wiederholt dann die Messung, so erhält man dieselbe Kurve. Um die Reproduzierbarkeit vollkommen zu beweisen, entfernte man den Überzug des Präparats durch Abschleifen, polierte das Präparat wie oben beschrieben, und behandelte es auf die gleiche Art mit dem Apparat aus Fig. 8. Als das Präparat getrocknet war, lieferte es die gleichen Ergebnisse wie nach der ersten Behandlung, nämlich die in Fig. 9 dargestellten, wodurch der Beweis für die Reproduzierbarkeit der Messungen hinreichend erbracht und somit einer der Hauptforderungen der vorliegenden Untersuchungen Genüge getan ist.

Hamburg, Institut für angewandte Physik, März 1935.

Bemerkung zur Arbeit von K. W. Meißner, O. Bartelt und L. Eckstein: „Über das Selen-Bogenspektrum Se I“.

Von J. E. Ruedy und R. C. Gibbs in Ithaca.

(Eingegangen am 19. Januar 1935.)

Ein Vergleich der Analyse des Selen-Bogenspektrums durch Meissner, Bartelt und Eckstein¹⁾ (MBE) und derjenigen durch Ruedy und Gibbs²⁾ (RG) ergab unter anderem folgende wesentliche Unterschiede:

1. MBE bestimmen die Termwerte des Multipletts $(^4S) 5p\ ^3P_{012}$ aus einer unvollständigen Kombination mit dem Multiplett $(^2P) 5s\ ^3P_{012}$ (Tabelle 6). Das erstere Multiplett sollte, in Kombination mit $(^4S) 5s\ ^3S_1$, zu einer Reihe starker Linien Anlaß geben. Diese Linien würden nach MBE Wellenzahlen von etwa 9640 cm^{-1} entsprechen und deshalb außerhalb ihres Beobachtungsgebietes liegen. Drei Linien von ungewöhnlicher Intensität wurden von RG (und C. C. Kiess, nach Privatmitteilung) innerhalb 100 cm^{-1} von dieser Lage beobachtet und als zu diesem Übergang gehörig gedeutet. Die auf diese zwei Weisen bestimmten Termwerte sind grundverschieden. Die Festlegung von RG wird gestützt durch Kombinationen mit den $(^4S) nd\ ^3D_{123}$ - und $(^4S) ns\ ^3S_1$ -Serien von fünf bzw. vier Gliedern und ferner durch eine Anzahl von Interkombinationen mit Quintettermen. Die von MBE bestimmten Terme zeigen Kombinationen mit der $(^4S) nd\ ^3D_{123}$ -Serie von 5 (?) Gliedern (Tabelle 7); nur für zwei von diesen werden alle zu erwartenden Linien beobachtet und es sind die Intensitätsverhältnisse fast durchweg in hohem Maße irregulär. Aus Kombinationen mit diesen $(^4S) 5p\ ^3P_{012}$ -Termen bestimmen MBE auch eine Anzahl von zur Konfiguration $(^2D) 4d$ gehörigen Termen (Tabelle 11). Hier wiederum sind die Intensitäten hochgradig irregulär und man könnte die scheinbaren Übereinstimmungen dem reinen Zufall zuschreiben, so daß der Stützung der $(^4S) 5p\ ^3P_{012}$ -Terme hierdurch wenig Gewicht beigemessen werden kann. Auf Grund dieser Tatsachen schließen wir, daß die von MBE angegebenen Termwerte für $(^4S) 5p\ ^3P_{012}$ und folglich auch alle anderen hierauf begründeten Termwerte (im ganzen 27) unrichtig sind. 43 Linien sind hiervon betroffen und sind demzufolge unserer Meinung nach falsch eingeordnet.

2. MBE bestimmen die Termwerte von $(^4S) 4d\ ^5D_{01234}$ aus Kombinationen mit $(^4S) 6f\ ^5F$ und $(^4S) 7f\ ^5F$ (Tabelle 10), mit Hinzufügung

¹⁾ K. W. Meißner, O. Bartelt u. L. Eckstein, ZS. f. Phys. **91**, 427, 1934. — ²⁾ J. E. Ruedy u. R. C. Gibbs, Phys. Rev. **46**, 880, 1934.

eines zweifelhaften $8f^5F$ -Gliedes der Serie. Die Intensitäten der Kombinationen sind auffällig ungewöhnlich. RG beobachten die gleichen Linien, mit denselben Intensitätsverhältnissen wie die, welche von MBE als Übergänge von $6f^5F$ und $7f^5F$ gedeutet werden, bezeichnen sie jedoch als Übergänge von $7f^5F$ und $9f^5F$, d. h. zwei Glieder einer erfreulich regelmäßigen Serie, die von $6f$ bis einschließlich $11f$ verfolgt wird. Die in dieser Weise von RG festgelegten Termwerte sind von denjenigen von MBE verschieden. Diese 5D -Terme werden ferner gestützt durch starke Kombinationen mit den Grundtermen des Atoms, welche im Vakuumgebiet beobachtet werden; die Kombinationsintensitäten erweisen sich durchweg als ganz normal. Werden die Termwerte von MBE für $(^4S) 4d^5D_{01234}$ im Seriendiagramm von RG (Fig. 3) eingetragen, so ergibt sich eine große Unregelmäßigkeit für dieses Glied. Wir schließen aus diesen Tatsachen, daß die von MBE angegebenen Termwerte für $(^4S) 4d^5D_{01234}$ und für alle hierauf begründeten Terme (im ganzen 21) unrichtig sind (Tabelle 12 und 13). 35 Linien sind hiervon betroffen und demzufolge unserer Meinung nach falsch eingeordnet.

Die von MBE durchgeführte Analyse befindet sich ferner in Widerspruch mit vielen anderen Leitgrundsätzen, wie in der Arbeit von RG ausgeführt wird. Insofern, als die Gültigkeit der Einordnung von 80 der 162 von MBE angegebenen klassifizierten Linien sich hiermit als zweifelhaft erweist, könnte die Richtigkeit der übrigen Einordnungen ebenfalls in Frage gestellt werden. Von den 90 Termen, welche MBE zu der schon bekannten Liste hinzufügen, werden nicht mehr als 12 von RG bestätigt.

Ithaca, N. Y. (USA.), Department of Physics, Cornell University,
14. Dezember 1934.

Das Bogenspektrum des Selens.

Entgegnung auf die Bemerkung von J. E. Ruedy und R. C. Gibbs.

Von **K. W. Meißner** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 27. März 1935.)

Die große Diskrepanz der Analyse des Selenbogenspektrums, die von Ruedy und Gibbs¹⁾ einerseits und von uns andererseits²⁾ gegeben wurde, ist auch uns sofort nach der Veröffentlichung der Arbeit von Ruedy-Gibbs aufgefallen. Daß dies von uns selbst nicht in einer Veröffentlichung festgestellt wurde und daß wir bisher nicht dazu Stellung genommen haben, hat seinen Grund darin, daß uns eine endgültige Stellungnahme erst nach einer ergänzenden experimentellen Untersuchung geraten schien. Außer den in der vorstehenden Bemerkung behandelten Unterschieden der Analyseergebnisse sind außerordentlich starke Diskrepanzen in dem beiderseitigen Wellenlängenmaterial vorhanden, die ebenfalls einer Klärung bedürfen.

Die vorstehende Bemerkung von Ruedy und Gibbs macht eine Stellungnahme zu der Termanalyse schon jetzt erforderlich und wir behalten uns ein näheres Eingehen auf die anderen Punkte für später vor. Eine eingehende Überprüfung des Selenspektrums unter Hinzuziehung des von Ruedy-Gibbs veröffentlichten Wellenlängenmaterials im Ultrarot und Vakuumultraviolett ergab, daß die von uns gegebene Termordnung nicht in vollem Umfang aufrechtzuhalten ist. Im einzelnen gilt dies für alle auf der 2D - und 2P -Grenze des Ions aufbauenden Terme und einen Teil der zur 4S -Grenze gehörenden Tripletterme, sowie für die Normierung des $4d\ (^4S)\ ^5D$ -Terms, dessen Aufspaltung von uns aus zwei Gliedern der Bergmann-Serie erschlossen worden war. Das ungenügende Wellenlängenmaterial im langwelligen Gebiet und im aufschlußreichen Vakuumultraviolett begünstigten den unterlaufenen Irrtum, der durch Festhalten an einigen schon zu Beginn der Analyse gefundenen Kombinationsbeziehungen veranlaßt wurde. Dadurch war eine ausreichende Prüfung und Kontrolle der Kombinationsbeziehungen in wesentlichen Punkten unmöglich.

Bemerkenswert ist, daß viele Linien, die in unserer Arbeit zu Multipletten zusammengefaßt wurden, in dem Wellenlängenmaterial von Ruedy-Gibbs vollkommen fehlen. Es ist sehr wohl möglich, daß viele der von

¹⁾ J. E. Ruedy u. R. C. Gibbs, Phys. Rev. **46**, 880, 1934. — ²⁾ K. W. Meißner, O. Bartelt u. L. Eckstein, ZS. f. Phys. **91**, 427, 1934.

uns festgestellten Gesetzmäßigkeiten für die weitere Analyse des Spektrums von Wichtigkeit sind. Im ganzen sind in unserer Wellenlängentabelle über hundert Linien enthalten, die bei Ruedy-Gibbs fehlen und die bis jetzt mit dem bekannten Termsystem nicht in Verbindung gebracht werden konnten. Auf der anderen Seite enthält die Arbeit von Ruedy-Gibbs eine große Zahl von Linien, die in unserer Tabelle fehlen und auch von Ruedy-Gibbs nicht eingeordnet wurden. Dieser Unterschied der beiden Arbeiten ist offenbar der verschiedenartigen Anregung zuzuschreiben. Ruedy-Gibbs verwenden Anregung durch Gleichstrom und drücken die Intensität der Funkenlinien durch einen genügenden Selendampfdruck herunter. In unserer Arbeit wurde dagegen eine kondensierte Entladung angewandt, wobei eine vor der Entladungsröhre befindliche Vorfunkstrecke so eingestellt wurde, daß die Linien der Runge-Paschen-Serien besonders stark hervortraten. Bei dieser Art der Anregung treten wohl naturgemäß auch die Funkenlinien stärker hervor, als es bei der Gleichstromanregung der Fall ist. Ganz besonders auffallend ist das fast vollständige Fehlen der von Ruedy-Gibbs nicht eingeordneten Linien bei unserer Anregung; von rund 90 Linien sind nur 4 auf unseren Aufnahmen zu finden. Es sind dies die Linien:

MBE: (0) 9329,20; (5) 8309,63; (4) 7674,76; (1) 6269,16 Å,

RG: (1) 9329,15; (1) 8309,52; (1) 7674,82; (6) 6269,15 Å.

Es ist zu vermuten, daß die von Ruedy-Gibbs nicht eingeordneten und vielleicht auch die nur von uns beobachteten Linien zum Teil zu den einem anderen Atomrumpf entsprechenden Termen gehören. Jedenfalls zeigen diese Linien auffallende Kombinationsbeziehungen zueinander. Bei dem Vergleich der Wellenlängen beider Arbeiten fällt übrigens auf, daß die Wellenlängenwerte beiderseitig gemessener Linien zum Teil wesentlich mehr voneinander abweichen, als es den in den Arbeiten angegebenen maximalen Fehlern entspricht. Da bei unseren Messungen gewöhnlich genügende Kontrollen durch die Mitmessung von Linien des in der Entladungsröhre enthaltenen Neon-Heliumgemisches möglich waren, sind die Abweichungen vermutlich nicht in unseren Messungen begründet.

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut der Universität, 25. März 1935.

Bemerkungen zur Supraleitung.

Von **R. Schachenmeier** in Berlin.

(Eingegangen am 5. März 1935.)

In seiner unter obenstehender Überschrift erschienenen Veröffentlichung¹⁾ beansprucht Herr Papapetrou gezeigt zu haben, „daß für eine Beschreibung der Supraleitungserscheinungen die einfache, sich aus der Störungsrechnung erster Näherung ergebende Cosinusverteilung der Energie im Wellenzahlraum genügt, wenn man noch den Einfluß der Wärmeschwingungen des Gitters auf die Gestalt der Energiezonen berücksichtigt“ (S. 513). Benutzt werden die Zustände der Elektronen, deren Energie in der Nähe des kritischen Punktes des Spektrums²⁾ (in Fig. 3 von Papapetrou mit *B* bezeichnet) liegt. Dazu stelle ich fest, daß ich³⁾ als erster auf die Bedeutung dieser Zustände für die Erscheinung der Supraleitung hingewiesen und sie zur Erklärung herangezogen habe. Ihre Wichtigkeit liegt vor allem darin, daß aus ihnen Übergänge der Elektronen in andere Zustände unter der Wirkung der Wärmewellen des Gitters nicht stattfinden, daß also die betreffenden Elektronen den elementaren Streuprozessen, welche nach der Theorie der gewöhnlichen Stromleitung den Ohmschen Widerstand hervorrufen, nicht in merklichem Maße unterliegen. Dies drückt Papapetrou mit den Worten aus (S. 513), daß „keine Wechselwirkung zwischen Elektronen und Wärmewellen möglich“ ist. Einen Beweis gibt er nicht⁴⁾. Der Nachweis ist erstmalig und erschöpfend von mir geführt⁵⁾.

Weiterhin muß ich darauf hinweisen, daß auch die von Papapetrou gegebene Bestimmung der Amplitude der Wärmeschwingungen des Gitters (S. 518 bis 519) identisch mit der meinen ist⁶⁾. Sein Ergebnis einer quadrati-

¹⁾ A. Papapetrou, ZS. f. Phys. **92**, 513, 1934. — ²⁾ Beim „Kritischen Punkt“ sind die Braggschen Interferenzbedingungen streng erfüllt, die Eigenfunktionen der Elektronen also stehende Wellen. — ³⁾ R. Schachenmeier, ZS. f. Phys. **74**, 503, 1932, im folgenden zitiert als I; **89**, 183, 1934, im folgenden zitiert als II; **90**, 680, 1934; Phys. ZS. **35**, 966, 1934; ZS. f. techn. Phys. **15**, 542, 1934. — ⁴⁾ Sein Hinweis auf eine von Brillouin angestellte, aber nicht auf das vorliegende Problem angewendete Energiebetrachtung genügt *nicht*. Denn derselben liegen Voraussetzungen über die Gestalt der Energiefläche im Wellenzahlraum zugrunde, welche im Metall nicht erfüllt sind. — ⁵⁾ II, § 1. — ⁶⁾ I, S. 541 ff.

schen Abhängigkeit von der Temperatur [Formel (15), S. 519] ist identisch mit meinem Resultat¹⁾ [Formel (160), S. 542].

Abgesehen von diesen Prioritätsfeststellungen kann ich mit verschiedenen Ausführungen auch sachlich nicht einverstanden sein. Beispielsweise will Papapetrou den „Einfluß der Wärmebewegung auf die Gestalt der Energiezonen“ berücksichtigen, indem er in seiner Fig. 3 für zwei verschiedene Temperaturen willkürlich zwei Energiekurven zeichnet²⁾, ein Verfahren, welches der Begründung und Berechtigung entbehrt. Der einzig mögliche Weg ist Anwendung der Störungstheorie, wie sie von mir schon längst vorgenommen ist³⁾. Bezüglich der Umgebung des kritischen Punktes findet sich dort auch ein Hinweis darauf, daß von scharfen Energiewerten nicht mehr gesprochen werden kann, was Papapetrou ebenfalls außer acht läßt.

Ferner soll nach Papapetrou der Elektrizitätstransport bewirkt werden durch den sehr kleinen Strom, welcher von den Elektronen in der Nähe des kritischen Punktes geführt wird. Diese Auffassung ist bereits früher von anderer Seite geäußert worden, hat sich aber als undurchführbar erwiesen⁴⁾. Denn wenn diese Elektronen den beobachteten endlichen Supraleitungsstrom transportieren sollten, würden sie notwendig den oben-erwähnten Streuprozessen unterliegen, und es könnte keine widerstandslose Stromleitung stattfinden. Damit die Elektronen nicht gestreut werden, müssen ihre Impuls- und Energiewerte so nahe dem kritischen Punkt liegen, daß ihr Strom zu klein wird, um für die Erklärung der Supraleitung in Betracht zu kommen. Wie ich a. a. O. gezeigt habe, geht der Stromtransport auf dem Wege des Austauschprozesses vor sich. Daher existiert die eben gekennzeichnete Schwierigkeit in meiner Theorie nicht.

¹⁾ Meiner Amplitude \bar{f}_0 entspricht bei Papapetrou die Größe δ_a , meiner Grenzfrequenz $\bar{\nu}$ bei Papapetrou der Quotient W/a . Die in meiner Formel (157), S. 542 zur Bildung einer mittleren Frequenz vorgenommene Integration über alle Frequenzen verlegt Papapetrou in seine Formel (10), S. 518, was sachlich keinen Unterschied ausmacht. — ²⁾ Danach wären die Eigenwerte bei festgehaltenen Impulsen abhängig von der Temperatur, was mit der Theorie der Metalle nicht vereinbar ist. — ³⁾ II, S. 187–189. — ⁴⁾ Vgl. Brillouin, Journ. de phys. et le Radium 4, 360–361, 677ff., 1933; vgl. auch meine Ausführungen in II, S. 199; der Impuls $\frac{eK}{h} \frac{\partial F'_a}{\partial \mathbf{f}_x}$ müßte dann von 0 verschieden sein, damit würden Streuprozesse eintreten.

Bemerkungen zur Supraleitung.

Entgegnung auf vorstehende Notiz von Herrn Schachenmeier.

Von **A. Papapetrou** in Stuttgart.

(Eingegangen am 25. März 1935.)

1. Bei der Bestimmung der Änderung der Entfernung benachbarter Gitterpunkte infolge der Wärmebewegung ist bei Schachenmeier eine mittlere Frequenz der elastischen Wellen angesetzt. Da dies bei tiefen Temperaturen nicht einwandfrei erscheint, wurde von mir eine genauere Bestimmung unternommen unter Berücksichtigung der Debyeschen Verteilungsfunktion¹⁾. Durch ein Versehen ist die Schachenmeiersche Bestimmung in meiner Mitteilung nicht erwähnt.

2. Die für meine Mitteilung grundsätzliche Ungleichung (1) folgt unmittelbar aus Energie- und Impulssatz für die Streuung von Elektronen an den Wärmewellen, *unter der Annahme*, daß nur langwellige Wärmewellen in Betracht kommen, was bei den tiefen Temperaturen des Supraleitungsgebietes sicher der Fall ist²⁾. Ein *strenger Beweis* für die Unmöglichkeit einer Wechselwirkung zwischen den in der Nähe des Zustandes *B* gelegenen Elektronenzuständen und den Wärmewellen ist mir *nicht bekannt* — eine Heranziehung der Schachenmeierschen Betrachtungen ist wegen der grundsätzlichen Einwände, welche gegen diese Arbeiten bestehen³⁾, nicht möglich.

¹⁾ Die beiden Endformeln sind natürlich nur ähnlich, nicht identisch. —

²⁾ Vgl. L. Brillouin, Journ. de phys. et le Radium **4**, 677, 1933. — ³⁾ Vgl. H. Bethe, ZS. f. Phys. **90**, 674, 1934. Durch die nachfolgende Entgegnung von Herrn Schachenmeier ist die Sache nicht geändert.

Bemerkungen zur Supraleitung.

Antwort auf vorstehende Entgegnung¹⁾.

Von **R. Schachenmeier** in Berlin.

(Eingegangen am 9. April 1935.)

Zu 1. Bei Papapetrou wird über alle Frequenzen integriert, genau so wie bei mir zur Bildung der „mittleren Frequenz“, auch die Debeyesche Verteilungsfunktion wird in derselben Weise angewendet. In seiner Endformel treten genau dieselben physikalischen Konstanten in genau derselben Verbindung auf. Lediglich der Zahlenkoeffizient ist um den Faktor 1,8 größer als bei mir, was mit der willkürlichen Annahme zusammenhängt, „daß von der Gesamtzahl der zu jedem Frequenzintervall gehörenden elastischen Wellen nur der neunte Teil auf den Abstand“ der Gitterpunkte „einwirkt“. Dieselbe ist nicht zu rechtfertigen und bei mir nicht eingeführt.

Zu 2. Für die Priorität ist allein entscheidend die Tatsache, daß ich als erster die Elektronenzustände in der Nähe des kritischen Punktes benutzt habe, was Papapetrou nicht in Abrede stellen kann. Wenn „grundsätzliche Einwände“²⁾ bestünden, so würden sie in gleicher Weise seine eigene Veröffentlichung treffen, welche auf der Heranziehung eben dieser Elektronenzustände *beruht*. Sein Beweis für die „Unmöglichkeit einer Wechselwirkung“ ist auch bei der selbstverständlichen Beschränkung auf tiefe Temperaturen nicht haltbar³⁾.

¹⁾ Hiermit schließe ich die Diskussion; eine weitere Fortsetzung würde für die Leser der Zeitschrift ohne Interesse sein. Der Herausgeber. — ²⁾ Die Einwände von Bethe habe ich eingehend zergliedert und als nicht stichhaltig nachgewiesen (ZS. f. Phys. **90**, 680, 1934). — ³⁾ Papapetrou berücksichtigt nur die *sehr* langen Wärmewellen. Die etwas kürzeren, welche seiner primitiven Energiebetrachtung zufolge bereits Streuung bewirken würden, werden einfach weggelassen. Nun ist deren Häufigkeit nicht verschwindend klein. Die Energieverteilungskurve im Spektrum der Wärmestrahlen verläuft bei tiefen Temperaturen bekanntlich außerordentlich flach, und da man das Maximum endlich annehmen muß, so ist auch die Intensität der kürzeren und längeren Wellen in einem breiten Spektralgebiet endlich.

**Entgegnung zu der Bemerkung von Carl Leiss
zu meiner Arbeit:
„Eine Gerätschaft für genaue Lichtabsorptionsmessungen
mittels Prismenspiegelspektrometer und Thermoelement.**

Von **Heinrich Gude** in Eberswalde.

(Eingegangen am 4. April 1935.)

Die Bemerkung des Herrn Dr. Leiss¹⁾ zu meiner Arbeit²⁾ kann beim Leser die Vorstellung erwecken, daß die Grundfläche des Prismas (Basis-ebene) bei der von mir getroffenen Justierung genau gleichlaufend (parallel) mit der Planspiegelebene gestellt ist. Das trifft nicht zu.

¹⁾ C. Leiss, ZS. f. Phys. **93**, 814, 1935. — ²⁾ H. Gude, ebenda **93**, 388, 1935.

Berichtigung

zu der Arbeit: Ein neuer Sekundäreffekt der kosmischen Ultrastrahlung¹⁾.

Von **M. Ackemann.**

Die auf S. 316 mitgeteilten Massenabsorptionskoeffizienten sind noch mit dem Faktor 2,3 zu multiplizieren; es muß also heißen:

$$\begin{aligned}\mu(A) \cdot g^{-1} &= 15 - 20 \cdot 10^{-3}, \\ \mu(B) \cdot g^{-1} &= 2 - 3 \cdot 10^{-3}.\end{aligned}$$

Die Endpunkte der Kurven I, III und IV der Fig. 14 müssen über der Zahl 10 der Abszisse liegen.

¹⁾ ZS. f. Phys. **94**, 303—316, 1935.

Autorenregister.

- Ackemann, M. Ein neuer Sekundäreffekt der kosmischen Ultrastrahlung. S. 303.
 — Berichtigung zu der Arbeit: Ein neuer Sekundäreffekt der kosmischen Ultrastrahlung. S. 816.
- Anderson, Thomas F. s. Wulff, Peter.
- Bachem, Ch. und Hiedemann, E. Optische Messungen von Ultraschallgeschwindigkeiten in Flüssigkeiten. S. 68.
- Barnóthy, J. und Forró, M. Bemerkung zur Arbeit von W. Kolhörster „Höhenstrahlung und Nova Herculis.“ S. 773.
- Bergmann, P. s. Wallauschek, R.
- Blume, Hans. Zur Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung finiter Kollektive. S. 192.
- Brandt, O. und Freund, H. Über die Aggregation von Aerosolen mittels Schallwellen. S. 348.
- Dahl, O. und Pawlek, Fr. Einfluß von Faserstruktur und Magnetfeldabkühlung auf den Magnetisierungsverlauf. S. 504.
- Dehlinger, U. Zur Deutung der Hume-Rotheryschen Regel für intermetallische Verbindungen. S. 231.
- Dempster, D. s. Suhrmann, R.
- Derewjankin, S. s. Jacyna, W.
- Dingler, Hugo. Nochmals „H. Helmholtz und die Grundlagen der Geometrie“. S. 674.
- Duhm, B. Die Diffusion des Wasserstoffs im Palladium. S. 434.
- Edlén, Bengt. Wellenlängentabelle zum Vakuumfunktenspektrum von Fluor. S. 47.
- Erschow, A. s. Ždanow, V.
- Ertel, Hans und Li, Sjan-zsi. Der Advektionsmechanismus der atmosphärischen Druckschwankungen. S. 662.
- Fahlenbrach, Hermann. Beiträge zur künstlichen Radioaktivität. (Curie-Joliot-Prozesse.) S. 607.
- Fleischer, R. und Görlich, P. Über den Einfluß des äußeren Feldes auf den lichtelektrischen Effekt an Cäsiumoxydkathoden. S. 597.
- Forró, M. s. Barnóthy, J.
- Frank, L. Über die Berechnung der Dampfdrucke wässriger Lösungen. S. 408.
- Freund, H. s. Brandt, O.
- Galachow, G. s. Ždanow, V.
- Gerő, L. s. Schmid, R.
- Ghosh, J. Über die Einsteinschen Gravitationsgleichungen. S. 411.
- Gibbs, R. C. s. Ruedy, J. E.
- Glaser, Walter. Zur Theorie des idealen Gases. S. 317.
 — Korpuskel und Lichtquanten. S. 677.
- Goedecke, Hans. Die zeitliche Ausbildung der Dielektrizitätskonstante des Seignettesalzes im elektrischen Felde. S. 574.
- Görlich, P. s. Fleischer, R.
- Gombás, Paul. Über die metallische Bindung. S. 473.
- Gude, Heinrich. Entgegnung zu der Bemerkung von Carl Leiss zu meiner Arbeit: „Eine Gerätschaft für genaue Lichtabsorptionsmessungen mittels Prismenspiegelspektrometer und Thermoelement.“ S. 816.
- Haglund, Philip. Präzisionsmessung des $K\alpha_{1,2}$ -Dubletts einiger der leichteren Elemente. S. 369.
- Hellmig, Ehrhard. Berechnung optischer Terme mit Hilfe des statistischen Potentials von Fermi. S. 361.
- Henneberg, Walter. Das Potential von Schlitzblende und Lochblende. S. 22.
- Hiedemann, E. s. Bachem, Ch.
- Hund, F. Vergleich der elektrostatischen Energien einiger Ionengitter. S. 11.
- Isser, Gisela und Lustig, Alfred. Untersuchungen über Elektrophotophorese an Antimon. S. 760.

- Jabłoński, A. Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren. S. 38.
- Jacyna, W., Derewjankin, S., Obnorsky, A. und Parfentjew, T. Das Boyle-Gebiet in der neuen Theorie der Zustandsgleichung. S. 224.
- Jehle, Herbert. Zur allgemein-relativistischen Quantenmechanik. II. Kosmologische Quantenerscheinungen. S. 692.
- Jordan, P. Der Zusammenhang der symmetrischen und linearen Gruppen und das Mehrkörperproblem. S. 531.
- Körner, Hermann. Herstellung von Seignettesalzpräparaten zur Erzielung reproduzierbarer Messungen. S. 801.
- Kollath, R. Zur Entstehung von Protonen bei der Beschießung von Palladium mit Elektronen. S. 397.
- Kopfermann, Hans und Rasmussen, Ebbe. Über das mechanische Moment des Kobaltkernes. S. 58.
- Kossel, W., Loeck, V. und Voges, H. Die Richtungsverteilung der in einem Kristall entstandenen charakteristischen Röntgenstrahlung. S. 139.
- Krbek, F. v. Anfangsgründe der Thermodynamik. S. 204.
- Kreuchen, Karl Heinz. Messung geringer Lichtintensitäten mit Hilfe von Zählrohren. I. S. 549.
- Kries, B. und Zeljakoff, N. Über Diffusion der Gase ineinander unter hohem Druck. S. 134.
- Lange, Herbert. Die optischen Konstanten von Rhenium und Gallium für die Wellenlängen $\lambda = 589 \text{ m}\mu$ und $\lambda = 436 \text{ m}\mu$. S. 650.
- Li, Sjan-zsi s. Ertel, Hans.
- Loeck, V. s. Kossel, W.
- Lustig, Alfred, s. Isser, Gisela.
- Mahanti, P. C. Das elektrische Moment einwertiger normaler sekundärer und Isoalkohole. S. 220.
- Maue, A.-W. Die Oberflächenwellen in der Elektronentheorie der Metalle. S. 717.
- Mecke, R. s. Timm, B.
- Meißner, K. W. Das Bogenspektrum des Selens. Entgegnung auf die Bemerkung von J. E. Ruedy und R. C. Gibbs. S. 810.
- Mellis, O. s. Straumanis, M.
- Minkowski, R., Müller, H. G. und Weber-Schäfer, M. Über die Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit der *D*-Linien des Natriums aus absoluten Helligkeitsmessungen, die Dissoziation von Natriumsalzen und die Halbweite der *D*-Linien in der Leuchtgas-Luftflamme. S. 145.
- und Weber-Schäfer, M. Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit $2P - 1S$ des Natriums durch absolute Intensitätsmessungen an Flammen. (Bemerkungen zu einer gleichnamigen Untersuchung von E. F. M. van der Held und L. S. Ornstein.) S. 172.
- Müller, H. G. s. Minkowski, R.
- Nagy, Béla v. Sz. Berechnung einiger neuen Atomformfaktoren. S. 229.
- Nakamura, Kiyosi. Untersuchung der Variationen des Elastizitätskoeffizienten der Metallegierung Ni-Fe durch Magnetisierung. S. 707.
- Neugebauer, Th. Zur Theorie der Ionenverfestigung. S. 655.
- Njegovan, V. Worin bestehen die angeblichen Unzulänglichkeiten des Nernstschen Wärmetheorems? S. 377.
- Obnorsky, A. s. Jacyna, W.
- Papapetrou, A. Bemerkungen zur Supraleitung. Entgegnung auf vorstehende Notiz von Herrn Schachenmeier. S. 814.
- Parfentjew, T. s. Jacyna, W.
- Pawlek, Fr. s. Dahl, O.
- Planck, Max. Zur Theorie der Elektrizitätserregung in Elektrolyten. S. 469.
- Preisach, F. Über die magnetische Nachwirkung. S. 277.
- Raether, H. Gasentladungen in der Nebelkammer. S. 567.
- Rao, C. S. Siva. Raman-Effekt der in verschiedenen Zuständen befindlichen Oxalsäure. S. 536.
- Rasmussen, Ebbe s. Kopfermann, Hans.
- Rave, Walter. Untersuchungen über den Starkeffekt im Molekülspektrum des Stickstoffs, Kohlenoxyds und Wasserstoffs. S. 72.

- Recknagel, A. Die Streuabsorption der Elektronenstrahlen. S. 356.
- Requard, F. Ein Vorschlag zur Revision des Kraftbegriffes der Makromechanik. S. 544.
- Ruedy, J. E. und Gibbs, R. C. Bemerkung zur Arbeit von K. W. Meißner, O. Bartelt und L. Eckstein: „Über das Selen-Bogenspektrum Se I.“ S. 808.
- Sanner, V. Hugo. Absorptionsspektren im ultraweichen Röntgengebiet. S. 523.
- Schachenmeier, R. Bemerkungen zur Supraleitung. S. 812.
- Bemerkungen zur Supraleitung. Antwort auf vorstehende Entgegnung. S. 815.
- Schmid, R. und Gerö, L. Über den Zeeman-Effekt der Störungsstellen des A^1II -Zustandes in CO. S. 386.
- Schmidt, Th. s. Schüler, H.
- Schopper, Erwin. Bemerkung zu meiner Arbeit: „Neubestimmung der elektrischen Elementarladung.“ S. 649.
- Schüler, H. und Schmidt, Th. Über Abweichungen des Atomkerns von der Kugelsymmetrie. S. 457.
- Schulze, Herbert. Untersuchungen zur differentiellen Ionisation einzelner Polonium- α -Teilchen in Luft und der Reichweitestreuung. S. 104.
- Smoluchowski, R. Über die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten von Legierungen. I. γ -Legierungen. S. 775.
- Steck, Max. Über die Elektronenwellen. S. 211.
- Weitere Eigenschaften der Elektronenwellen. S. 489.
- Steensholt, Gunnar. Über die Polarisierbarkeit von H_2^+ . S. 770.
- Straumanis, M. und Mellis, O. Präzisionsaufnahmen nach dem Verfahren von Debye und Scherrer. S. 184.
- Sturm, Berthold. Eine neue Ausführungsform des Geigerschen Spitzenzählers zur Lichtmessung und Beispiele für seine Anwendung. S. 85.
- Suhrmann, R. und Dempster, D. Über das lichtelektrische Verhalten zusammengesetzter Oberflächenschichten bei tiefen Temperaturen. S. 742.
- Thoma, Alfred. Über die kontinuierliche Absorption bei den Alkalien. S. 621.
- Timm, B. und Mecke, R. Untersuchungen zum Raman-Effekt organischer Moleküle. (Die Schwingungsstruktur der Acetylene.) S. 1.
- Tønsberg, E. s. Vegard, L.
- Vegard, L. und Tønsberg, E. Nachthimmellicht und Nordlicht im langwelligen Spektralgebiet. S. 413.
- Voges, H. s. Kossel, W.
- Vogtherr, Karl. Gleichzeitigkeit und Relativitätstheorie. I. S. 261.
- Gleichzeitigkeit und Relativitätstheorie. II. S. 785.
- Wallauschk, R. und Bergmann, P. Zur Theorie des Elektronenmikroskops mit Anwendung auf rein magnetische Felder. S. 329.
- Weber-Schäfer, M. s. Minkowski, R.
- Westmeyer, Hans. Bemerkung über die Hyperfeinstruktur der roten Cd-Linie λ 6438 und über Hyperfeinstrukturen bei Sr, Sn und Mg. S. 590.
- Weyer, Ulrich. Felder in der Mechanik. S. 496.
- Wiest, P. Mischkristallbildung und Gitterkonstanten bei Silber-Kupfer-Legierungen. S. 176.
- Wolkow, D. M. Über eine Klasse von Lösungen der Diracschen Gleichung. S. 250.
- Wulff, Peter und Anderson, Thomas F. Ein neues Drehprismenverfahren zur photographischen Ermittlung der Dispersion. 11. Mitteilung über Refraktion und Dispersion von Kristallen. S. 28.
- Żdanow, V., Erschow, A. und Galaschow, G. Berechnung der Energie und der Elastizitätskonstanten einiger heteropolaren Kristalle. S. 241.
- Zeljakoff, N. s. Kries, B.